

減圧 CVD 法によるグラフェン成長における
触媒薄膜成膜条件の影響



平成 29 年度

三重大学大学院 工学研究科

博士前期課程 電気電子工学専攻

量子エレクトロニクス研究室

玉井 大貴

内容

第1章 序論	3
1.1 グラフェン	3
1.1.1 グラフェンの電子構造	4
1.1.2 ゼロ磁場下におけるグラフェンの電子輸送	6
1.2 グラフェンの応用	7
1.2.1 広帯域周波数可変 THz 分光検出素子	7
1.2.2 フレキシブル透明電極	8
1.2.3 グラフェントランジスタ	9
1.3 グラフェンの作製法	9
1.3.1 機械的剥離法	10
1.3.2 酸化グラファイトの還元	10
1.3.3 炭化ケイ素(SiC)の熱分解	11
1.3.4 化学気相成長法	11
1.4 本研究の目的	14
第2章 理論	16
2.1 CVD 法による薄膜形成メカニズム	16
2.2 触媒 CVD 法によるグラフェン成長メカニズム	19
2.2.1 固溶析出系のグラフェン成長メカニズム	19
2.2.2 表面反応系のグラフェン成長メカニズム	20
2.3 ラマン分光法	21
2.3.1 ラマン分光法の基本原理	21
2.3.2 共鳴ラマン効果	22
2.3.3 グラフェンのラマン分光	23
2.4 スパッタリング法による薄膜形成	25
2.4.1 スパッタリング法による薄膜形成メカニズム	25
2.4.2 スパッタリング法により成膜される薄膜の構造	27
第3章 実験方法	29
3.1 減圧 CVD 装置	29
3.2 基板作製	30
3.2.1 基板の準備	30
3.2.2 触媒薄膜の形成	31
3.3 減圧 CVD 法によるグラフェン成長	32
3.4 グラフェンの評価	33
3.4.1 ラマン散乱分光法によるグラフェン測定	34

3.4.2	走査型電子顕微鏡(SEM)による観察	34
3.4.3	X線回折(XRD)による結晶性評価	35
第4章	実験結果および考察	38
4.1	スパッタリング法により堆積した触媒金属上でのグラフェン成長.....	38
4.1.1	スパッタリング温度依存性	38
4.1.2	スパッタリング圧力依存性	43
4.1.3	考察	52
4.2	絶縁基板上へのグラフェン転写	57
第5章	結言	60
	引用文献.....	62
	謝辞.....	65

第1章 序論

本章の概要

本研究では、減圧 CVD 法を用いた場合のグラフェン成長特性の向上を目標とし、触媒薄膜の結晶性がグラフェン成長に与える影響を明らかにすることを目的と設定した。1.1 節ではグラフェンの特徴について、1.2 節ではその特徴から考えられる応用について述べる。ここで述べた応用を実現するためには大面積かつ層数制御されたグラフェンを作製する必要があるため、作製法に関しても多くの研究がなされている。1.3 節ではグラフェンの作製法を述べる。また 1.4 節では本研究の目的について述べる。

1.1 グラフェン

グラフェンは炭素原子が sp^2 結合による六角格子を形成した原子 1 層分の厚さの物質である。多数のグラフェンが積層構造をなしたグラファイトはありふれた物質であるが、その 1 枚を単離することでグラファイトとは異なる特異な物性を示すことが 2004 年に Geim と Novoselov らによって明らかになった [1]。これをきっかけに、相対論的量子力学、電子工学、工学、スピントロニクス分野で盛んに研究がなされ [2]、高い光の透過率 [3, 4]、化学的安定性 [5]、極めて高いキャリア移動度 [6, 7, 8]、高い弾性 [9]、室温での量子ホール効果 [10]、可変バンドギャップ [11, 12, 13]、電気機械的変調 [14]などの多くの優れた特性を有することが判っている。これらの特性を利用し工学応用への期待が高まっており応用及び実用技術の研究も行われている。非常に軽く 光速の $1/300$ の速度で動くグラフェン中の電子はシリコンに続く次世代材料として注目を集め、これに対する高周波特性に関する研究、導電膜としての研究等さまざまな研究・開発が精力的に進められている。

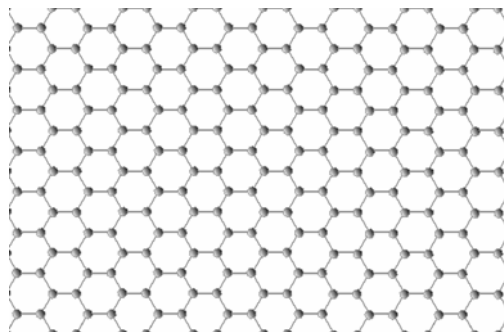


図 1.1 グラフェンの構造図

1.1.1 グラフェンの電子構造

1.1 で述べたようにグラフェンは sp^2 混成した炭素原子(sp^2 炭素)からなる。 sp^2 炭素では混成に寄与しない p_z 軌道(π 軌道)が 1 つ存在し、この π 軌道が sp^2 混成軌道により結合した隣接炭素原子の π 軌道と相互作用することにより、平面的に非局在化した電子軌道を形成する。この sp^2 炭素が並進対称性を保って並んでいるグラフェンでは、有限エネルギー幅の中に空間的に無限に広がった波動関数をもつ多数の状態を含んだ電子構造を形成する。

実空間におけるグラフェンの蜂の巣格子に対して座標軸を基本格子ベクトルが対称になるように取ると

$$\mathbf{a}_1 = \left(\frac{\sqrt{3}}{2}a, \frac{1}{2}a\right), \quad \mathbf{a}_2 = \left(\frac{\sqrt{3}}{2}a, -\frac{1}{2}a\right) \quad 1-1$$

と表すことができる。これを図 1.2(a)に示す。点線で示したように単位胞の中に A, B 2 つの独立な炭素原子を持つ。つまり、蜂の巣格子は A, B の 2 種類の格子点がそれぞれ作る副格子が結びついて構成されている。ここで $a=|\mathbf{a}_1|=|\mathbf{a}_2|=2.46 \text{ \AA}$ は格子定数、 $\tau_2 = \frac{1}{3}(\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2)$ は最近接の A, B 炭素原子を結ぶベクトルである。任意の格子点は格子ベクトル $\mathbf{R} = n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2$ を用いて表される。

図 1.2(b)にグラフェンの逆格子における基本逆格子ベクトル

$$\mathbf{b}_1 = \frac{2\pi}{a} \left(\frac{1}{\sqrt{3}}, 1\right), \quad \mathbf{b}_2 = \frac{2\pi}{a} \left(\frac{1}{\sqrt{3}}, -1\right) \quad 1-2$$

とその単位胞であるブリルアンゾーンを示す。グラフェンのブリルアンゾーンの中で特に対称性の高い点は Γ 点: $(0,0)$, K 点: $\frac{2\pi}{a} \left(\frac{1}{\sqrt{3}}, \frac{1}{3}\right)$, M 点: $\frac{2\pi}{a} \left(\frac{1}{\sqrt{3}}, 0\right)$ などと呼ばれる。一般に固体の電子構造において、このような逆格子空間上の対称性の高い点は縮退した状態が表れやすいなどの理由により重要である。伝導バンド(π^* バンド), 価電子バンド(π バンド)の分散関係を図 1.3 に示す [15]。図 1.3 においてまるで囲った範囲内にある、価電子バンドと伝導バンドが 1 点で接している点はディラック点とよばれ、グラフェン逆格子のブリルアンゾーンにおける K 点に対応している。また価電子バンドの底, 伝導バンドの頂点は Γ 点と対応している。

グラフェンの分散関係はディラック点近傍において線形比例の形で表されることから、ディラック点近傍の円錐状バンドのバンド構造を特にディラックコーンともよぶ。そのため、 K 点に位置するディラック点近傍のバンド構造は近似的に

$$E(k) = \pm \frac{\sqrt{3}}{2} \gamma_0 a k \quad 1-3$$

とあらわされる [16, 17]。 γ_0 は最近接 p_z 軌道間の共鳴積分, k は K 点を原点とし

で測った波数空間上の距離である。またこれはしばしばフェルミ速度 v_F を用いて

$$v_F = \frac{\sqrt{3} \gamma_0 a}{2 \hbar} \quad 1-4$$

$$E(k) = \pm \hbar v_F k \quad 1-5$$

と表される。一方、電氣的に中性状態のグラフェンにおいてフェルミエネルギーはちょうどディラック点の位置にくる。このためにグラフェンはゼロギャップ半導体の性質をもつ。

通常の2次元電子系におけるバンド構造が波数の2乗に比例するエネルギーを持つのに対し、波数と線形関係にあるグラフェンの分散関係が質量のない相対論的な粒子の運動を表す波動方程式と類似していることから、グラフェンの電子系は質量ゼロのディラックフェルミ粒子とよばれる。ここで「質量がゼロ」とは、線形バンドをもつグラフェンにおいては見かけ上、電子の質量がゼロとなることに由来する。これは分散関係が電子の運動量の一次式であるため、電子の速度が電子の運動量に依らず比例係数であるフェルミ速度 v_F で一定、すなわちグラフェンの電子は光のように常に同じ速さで動くともいえる。フェルミ速度の実際の値は光速の約 $1/300$ であり、波数に依らず大きなフェルミ速度をもつことが、グラフェンの電子が非常に高い移動度をもっている理由である [18]。

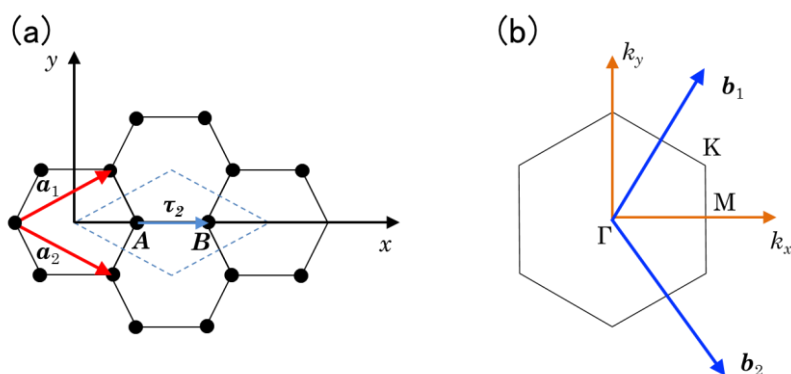


図 1.2 グラフェンの(a)実格子における単位胞, (b)逆格子空間における代表的な逆格子点

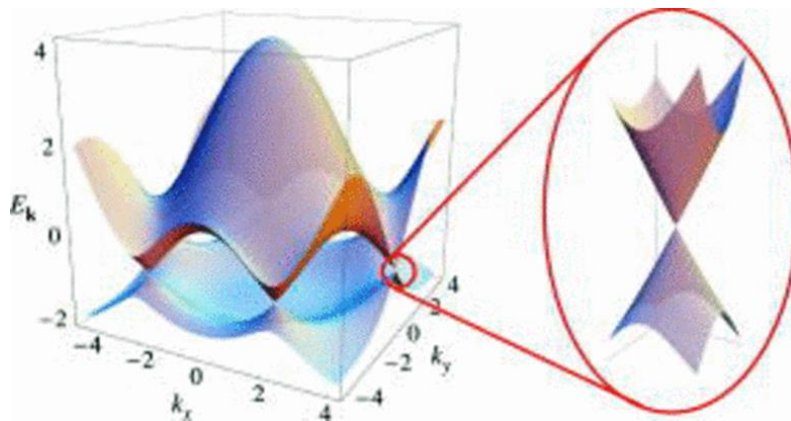


図 1.3 単層グラフェンのバンド構造 [15]

1.1.2 ゼロ磁場下におけるグラフェンの電子輸送

グラフェンは様々な特異的電子物性を示すことが知られている。ゼロ磁場下においてグラフェンを単純な 2 次元電子系として見た場合、特異的な電子輸送を示す。グラフェンは GaAs/AlGaAs などの通常用いられる半導体試料と比較して外部磁場により電子およびホール両方について濃度を非常に広い範囲で変化させることができる特徴をもつ。また電気伝導を考えた場合にも興味深い性質をもつ。一般的にグラフェンの電気伝導度は、FET 構造におけるゲート電圧の印加による電子およびホールの注入に対して対称的に伝導度が増加する。一方、ディラック点においては、単純に考えると伝導キャリアが存在せず抵抗は発散するはずであるが、現実には必ず有限の値が測定され、しかもディラック点における最小伝導度の値が試料の詳細などに依らない普遍的なものであるという議論がなされている [6]。これについては電子の拡散的運動を考えた定性的な考察においても議論することができる [19]。伝導キャリアが存在する系では定常状態において電気伝導度 σ は

$$\sigma = e^2 G(E_F) D \quad 1-6$$

と表すことができる。ここで e はキャリアの電荷、 $G(E_F)$ はフェルミエネルギー E_F における状態密度、 D はキャリア移動度を表す拡散定数である。

一方、緩和時間 τ の間に進む距離は $v_F \tau$ 程度であり Δt 秒間に $L_D = \sqrt{2dD\Delta t}$ (d : 次元数) と表されるため、2 次元においては拡散定数 $D = v_F^2 \tau / 2$ となる。またグラフェンにおいては v_F は E_F に依らず一定であり、 $G(E_F)$ は E_F に比例していることより、

$$\sigma = \frac{e^2}{\pi \hbar^2} E_F \tau \quad 1-7$$

となる。ここでディラック点においても、エネルギーは不確定性原理により \hbar/τ

程度で揺らいでいることを考慮すると、

$$\sigma \approx \frac{e^2}{\pi h} \quad 1-8$$

となる。したがって、ディラック点においてもグラフェンは有限の電気伝導をもち、しかも緩和時間 τ に依存しないという結果が得られ、試料の詳細には依存しない普遍的な値となることが示唆される [18]。

1.2 グラフェンの応用

1.2.1 広帯域周波数可変 THz 分光検出素子

1.1 節で述べたようにグラフェンはゼロバンドギャップ、線形分散という特異なバンド構造を持ち、光学的なバンド間遷移の励起により、広いエネルギースペクトルにわたって、グラフェン中に電荷キャリアを生成することが可能である。このような特性を持つためグラフェンを使用することで近赤外線から遠赤外線(THz 波)といった低エネルギー電磁波へのアクセスが可能となる [20]。

テラヘルツ(THz) 帯と呼ばれる電磁波は、電波としての透過性や光波としての直進性、水に対する高い吸収率、固体素子や高分子の物性解析に有力といった特性を有している。そのため、近年、非破壊・非接触での金属・非金属探知や爆発物検知、IC カードの偽造防止、農作物のモニタリング、医療・薬学応用といった様々な応用が期待されている [21]。現在、THz 領域の検出を行う際帯域により異なった手法を用いる必要があるため、検出の広帯域化が課題である。

グラフェンの磁場によるランダウ準位形成は他の材料とは異なり、準位間隔に相当する周波数がサブミリ波～中赤外という広帯域にわたる。図 1.4(a)に THz 光照射によるグラフェンの電圧変化の磁場依存性、図 1.4(b)に磁場範囲 0-5 T におけるランダウ準位間エネルギー(E_2-E_1 , E_2-E_1 ; 下付きの数字はランダウ指数)の磁場依存性の理論曲線と、実験データ(図 1.4(a)) のピーク位置の比較を示す [22]。この図から広帯域において周波数を選択しながら THz 波を検出可能なことを示している。これほど広い帯域でのチューナブル検出は他の半導体検出器は不可能であり、グラフェンならではの技術である。

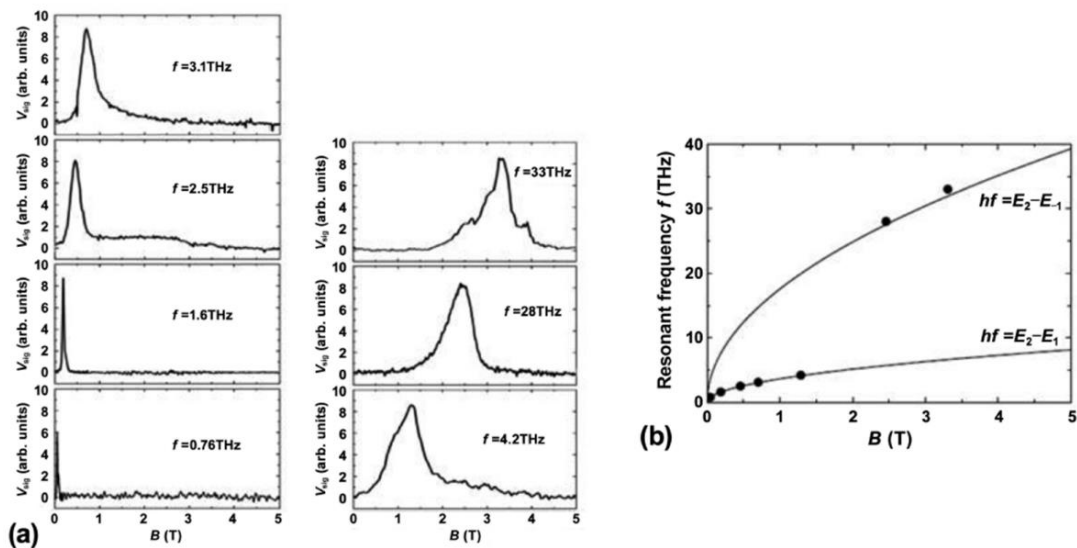


図 1.4 (a) グラフェン素子の THz 応答の磁場依存性
(b) グラフェンにおける THz 応答の共鳴周波数の磁場依存性

1.2.2 フレキシブル透明電極

グラフェンは高い可視光透過性と高い導電性を有することから、透明導電膜への応用が期待できる。表面抵抗値は層数を N として $R_s = 62.4/N [\Omega/\text{sq}]$ (ドーピングを行った値) で透過率 [%] は $T = 100 - 2.3N$ [%] と予想されている。大面積のグラフェン透明導電膜を作製する方法としては、フレーク状のグラフェンを基板に塗布するウェットプロセスと、金属基板上に成長した大面積なグラフェンを基板に貼り付けるドライプロセスがあるが、作製される薄膜の特性の観点からドライプロセスが注目されている [23]。実際 2010 年 Bae らは、銅箔上への 30 インチサイズのグラフェン作製、およびポリマー基板への転写に成功しており、転写されたグラフェンの光透過性、電気伝導性は市販の ITO に匹敵する値である [3]。

グラフェンは高いキャリア移動度を持つ反面、ITO や金属と比較しキャリア密度が小さい。これは電気伝導度の面から見れば不利であるが、プラズマ振動からくる長波長側の吸収が小さいことを意味し、効率の良い光吸収が必要な太陽電池用透明電極用途では有利となる。

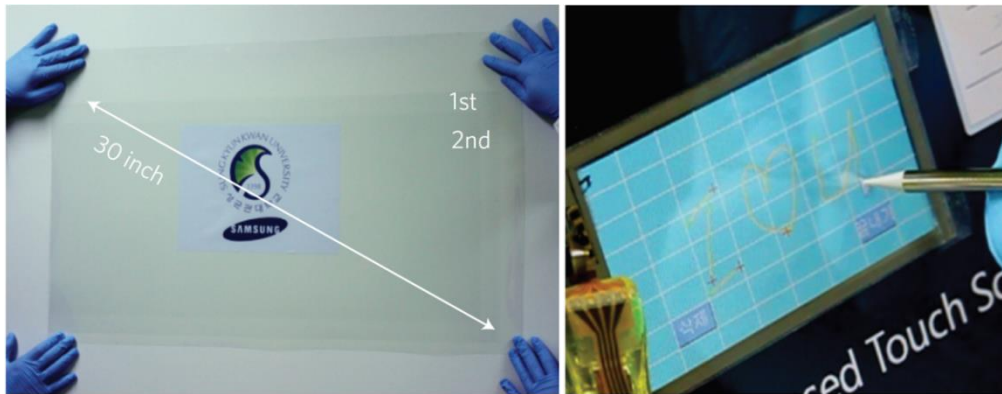


図 1.5 ポリマー上に転写されたグラフェンとグラフェンを用いたタッチパネル [3]

1.2.3 グラフェントランジスタ

2次元平面材料であるグラフェンは、現在用いられている基板上にリソグラフィベースでデバイスを作りこむトップダウン型プロセスにとって非常に好都合である。実際に SiC 上に成長した数層グラフェン膜上にレジストを塗布し必要部分のみを残しエッチングし、電極を取り付ける方法でデバイス作製が行われており、IBM のグループが作製したグラフェントランジスタは遮断周波数数百 GHz を達成している [24]。このグラフェントランジスタは同ゲート長のシリコントランジスタと比較し倍以上高い遮断周波数を達成しており、さらに高周波で動作するデバイスが作製可能なことが期待される [23]。

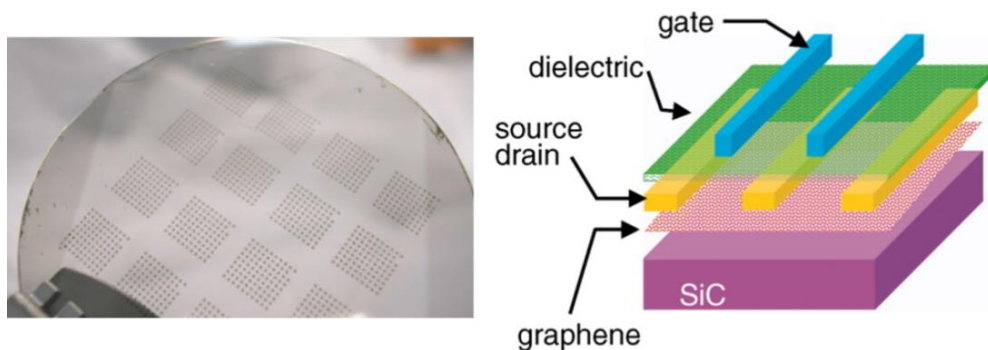


図 1.6 2インチグラフェンウェハ上に作製されたデバイスの画像およびトップゲート型グラフェン FET の概略断面図 [24]

1.3 グラフェンの作製法

グラフェンが発見されて以来、その作製法についても多くの研究がなされて

おり、CNT を切り開きグラフェンを得る方法や HOPG からグラフェンを剥離する機械的剥離法のようなトップダウン的な手法および、SiC を熱分解することによりグラフェンを作製する方法や CVD 法のようなボトムアップ的な手法など様々なアプローチがなされている。以下ではその代表的な作製法を説明する。

1.3.1 機械的剥離法

グラファイトは、 sp^2 結合により形成されているグラフェンがファンデルワールス力により弱く結合し積層している。そのため比較的はがれやすい特性である。この特性を利用し結晶性の高いグラファイトである HOPG 表面に粘着テープを貼って引きはがすことで、HOPG の表面が除去される。これを繰り返すことでグラフェンを得る方法が機械的剥離法である。

機械的剥離法により作製されたグラフェンは HOPG の高結晶性を受け継ぐため、他の方法で作製したグラフェンよりも電気的特性が高い [6, 8]。しかし、この方法では容易かつ安価にグラフェンが得られる一方、作製されるグラフェンのサイズや位置、層数の制御を偶然に頼るしかない。そのためデバイスへの応用は難しいが、グラフェンの基礎物性研究用途としてはきわめて便利である [25]。

1.3.2 酸化グラファイトの還元

他のグラファイトを剥離する方法として、ある種の原子や分子を適切な条件で反応させると、これらの化学種がグラファイト層間に取り込まれ、層間隔が増大するという現象(インターカレーション)を利用する方法がある。インターカレーションを起こすために主に用いられるインターカレートとしては強酸溶液が用いられ酸化グラフェンとして取り出される [26, 27, 28]。酸化グラフェンの生成は酸素酸イオンのグラファイト層へのインターカレーションによるイオン結合性のグラファイト層間化合物が生成のあと、これがさらに酸化されたものが加水分解されることによって起こると考えられている。これにより得られる酸化グラフェンは完全に単層に分離できていないため後に、水もしくは希アルカリ水溶液などを用いて剥離・分散し単層化させる [29]。

上記の方法により得られる酸化グラフェンは、分散液として得られる。そのため過/転写法やスピコーティング法、キャスト法などにより多くの酸化グラフェンフレークからなる大面積な薄膜を得ることができる。しかし酸化グラフェンを均一な薄膜にできないことや、高結晶性のグラフェンに還元することが困難であるような問題点があげられる [29]。

1.3.3 炭化ケイ素(SiC)の熱分解

炭化ケイ素(SiC)基板表面を 1200°C~1600°Cで真空加熱することで熱分解され、Si 原子が選択的に脱離することで過剰になった炭素原子がエピタキシャル成長し、単層グラフェンを合成する方法であり、エピタキシャルな成長をするため高結晶性なグラフェン(エピタキシャルグラフェン)が得られるのが特徴である。また金属基板上の成長と異なり SiC が半絶縁性であるため絶縁基板への転写が必ずしも必要とならないことが利点である [23]。しかし SiC 基板と合成されたグラフェンの間にバッファ層という炭素の層ができ、基板との結合によって電気特性が劣化すること、また高コスト等の問題がある [30]。

SiC の熱分解法には主に六方晶 SiC である 4H-SiC および 6H-SiC が用いられ、その面方位によってグラフェンの構造及び電子物性を制御できることが知られている [31, 32]。Si 面上のエピタキシャルグラフェンは、SiC との界面に位置する層内の C 原子のうち、1/3 が下地 SiC 基板の Si 原子と σ 結合をもち、2/3 が互いに sp^2 結合している。真のグラフェンは第 2 番目の層から始まり、その積層構造は 2 層のグラフェン層間において、半分の C 原子が面内位置で重なっているような AB 積層構造をとる。このため界面電荷移動によって生じる電界との相互作用によって半導体となる。一方 c 面上のグラフェンは、Si 面におけるような界面層が存在せず、また不規則な積層関係をとる。このようなグラフェンは層間相互作用が低く、各層が独立した単層グラフェンとしての金属的性質を示す。

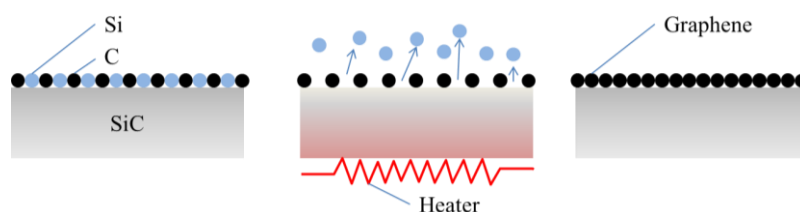


図 1.7 SiC の熱分解によるグラフェン成長モデル

1.3.4 化学気相成長法

化学気相成長(chemical vapor deposition;CVD)法は気相に供給された原料分子から化学反応を経て基板上へ薄膜を堆積させる技術である。CVD 法によるグラフェン作製では、高品質かつ大面積な試料が作製可能なこと、層数の均一性や制御性が良いこと、再現性が良いことなどから産業応用の観点から研究が進められている [4]。CVD 法によるグラフェン成長過程は、大きく分けると原料分子である炭化水素から水素を引き抜いてグラフェン成長の前駆体となる活性種

を生成する過程と、その活性種によりグラフェン格子が組み上げられる過程に分けることができる。初めのグラフェン成長の前駆体を生成する過程において、成長に用いられる炭化水素系ガスの結合エネルギーが大きいため、CVD法によるグラフェン成長では、金属による触媒作用を積極的に用いる「触媒 CVD 法」とプラズマにより原料ガス分解を行う「プラズマ CVD 法」のいずれかが用いられることが多い [33]。一方、デバイス応用では成長したグラフェンの絶縁性基板への転写が必要である。転写プロセスは汚染をさらに引き起こし、表面の粗さを増加させ、最終的にグラフェンベースのデバイスの性能を低下させる可能性があるために、触媒作用の弱い絶縁基板上への直接成長も研究が進められている。しかし炭化水素中の C-H 結合エネルギーはおよそ 400 kJ/mol であるため、熱によりこのエネルギーを供給するためには 1,200°C 以上の高温が必要となり [34]、実際に絶縁基板上での成長は 1,000~1,600°C の高温が求められる [35]。

触媒 CVD 法

上記の通り、CVD 法によりグラフェン成長を行う場合、金属を基板としその触媒作用を活用し、熱 CVD 時に必要となる温度の低温化をはかる「触媒 CVD 法」が用いられる。触媒として用いられる金属は遷移金属が主であり、金属と炭素との親和性によってグラフェンの成長機構が異なり、親和性は d 電子の数に依存する [33]。詳細な成長機構については 2 章で述べる。

遷移金属は空の d 軌道と表面に吸着した炭素の π 電子との相互作用により炭素との親和性が高く、高温の遷移金属は炭化水素から水素を引き抜いて炭化物や炭素の固溶体を形成する。炭化物や固溶体は冷却により炭素を吸蔵できなくなると余剰の炭素が表面に析出し、グラファイトを形成する(固溶析出系)。一方、遷移金属の表面では炭化水素が解離吸着して原子状の炭素(またはその重合体)を形成する反応がある。吸着した炭素は表面を拡散しやがてグラフェン格子を形成する(表面反応系)。このような成長機構は d 軌道が閉殻となっており炭素との親和性が低い Cu において支配的となる [33]。

表 1.1 触媒金属の分類

	Fe	Ni, Ir, Pt	Cu
d 電子の数	少ない	多い	閉殻
炭素との親和性	高い	中程度	低い
1,000°C 付近での炭素の固溶度	数十%	1~0.1%	1~10 ppm
炭化水素との反応	炭化物を形成	固溶体を形成	表面で重合
グラフェンの層数	グラファイト	多層グラフェン	1~2 層のグラフェン

プラズマ CVD 法

炭化水素の非熱的励起手法としてプラズマが利用されている。プラズマ CVD では電磁波による励起と電子による励起に区分されるが、一般的には電磁波励起プラズマ CVD が広く用いられている [36, 37]。

プラズマ CVD ではグラフェン成長の原料がラジカルとして基板表面に直接供給される。そのため成長機構は触媒 CVD 法とは異なると考えられる。最初のグラフェン核形成は基板表面に吸着したラジカルが表面拡散する過程での衝突・会合、もしくは欠陥サイトなどへのトラップが核発生に至ると考えられる。その後の成長過程は、

- ①グラフェンや基板表面へのラジカルの吸着
- ②吸着ラジカルの表面拡散
- ③グラフェンエッジでのラジカルのトラップ
- ④トラップされたラジカルからの H_2 脱離

の素過程に分けて考えられる。どの素過程についてもほとんど解明されていないが、グラフェン成長の律速としてグラフェンエッジからの水素除去・脱離が考えられる [29]。

プラズマ CVD 法を用いると絶縁基板上に低温でグラフェンが成長する一方で成長するグラフェンの品質が低い問題があり、基板温度を高くし金属基板の触媒効果を併用できることが明らかとなっている [38]。実際、Cu を触媒として用いたロール to ロールプラズマ CVD 法により 294 mm × 480 mm サイズのグラフェン成長が報告されている [37]。

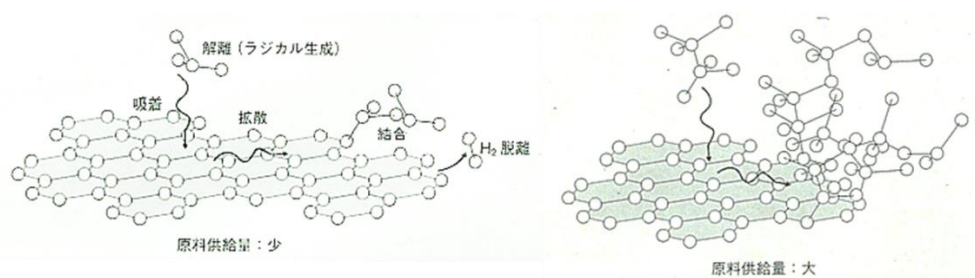


図 1.8 プラズマ CVD によるグラフェン成長の表面反応モデル [29]

絶縁基板上への直接成長

転写フリーな成長を行うために、絶縁基板上に直接グラフェンを成長させるいくつかの方法が提案されている。

Su らは SiO_2/Si 基板上に Cu を 300nm 堆積した基板を用いて、熱 CVD 法により SiO_2/Si 基板上に直接グラフェン成長が起こることを報告している [39]。これは CVD 中に、解離した炭素原子が銅表面上を移動するだけでなく、銅粒子間

の境界を通過して Cu と下側の絶縁体との間の界面にも拡散するためである。また Chen らは Ni を用いた場合も同様に SiO₂/Si 基板上にグラフェンが成長することを報告している [40]。これらの方法では金属触媒を用いているため、金属触媒を用いない場合と比較し低温において絶縁基板上に直接グラフェンが成長する。しかしながらこの方法では、ウェットエッチングにより触媒金属を取り除く必要がある。

一方、サファイア表面上の触媒フリーなグラフェンの直接成長が認められ、成長したグラフェンの品質は、金属触媒上で成長したものと匹敵することが報告されている。しかし、このプロセスでは高い成長温度(>1500°C)が必要であり、これは、従来のデバイスプロセスとの両立において深刻な問題である。大規模な触媒フリーのグラフェン成長は、比較的低い温度(<1000°C)でも確認されているが、そのグラフェンの品質は金属触媒を用いて成長したものに劣る [41, 42]。サファイア上でのグラフェン成長過程は以下の通りである。まず H₂ や CH₄ のような還元性ガスにより酸素が除去され、サファイア表面に穴が形成される。酸素脱離したため、穴の内側は Al の層が形成されるため活性な表面となる。この穴は時間とともに拡大する。触媒作用を持つ Al 層は、CH₄ を反応種に分解し成長初期段階では、グラフェンは穴の内側でのみ成長する。グラフェンは徐々に穴を埋め、穴の外にまでグラフェンのドメインが広がることで成長が完了する [43]。

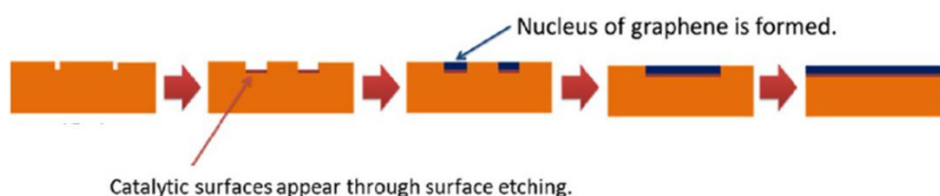


図 1.9 サファイア(0001)上でのグラフェン成長モデル [43]

1.4 本研究の目的

グラフェンは 1.3 節で述べたように様々な作製法が検討されている。1.2 節で述べたような半導体素子や透明導電膜への応用を考慮した際、大面積かつ低欠陥で均一なグラフェンフィルムを作製する必要がある。そのため CVD 法や SiC の熱分解法が広く研究されている。特に、大面積かつ高品質なグラフェンを安価で作製可能と期待される触媒 CVD 法が有望視されている。

触媒 CVD 法によるグラフェン成長は 1.3.4 項で述べたように触媒金属表面上で直接起こる、もしくは高温時に触媒金属中に炭素が固溶し冷却とともに炭素が析出することで起こる。いずれの場合においてもグラフェンは触媒金属をテンプレートとして形成される。この触媒金属上でのグラフェン成長に関する推論

は、密度汎関数理論 (DTF) 計算や単結晶システムからの実験観測から得られた情報に基づいて行われており [44], グラフェン形成機構に関する有用な考察がなされている。しかし単結晶系によるグラフェン成長は、大面積の単結晶金属を作製することが難しいことから現実的ではない。そのため大面積触媒金属表面の作製法として、可変サイズの基板上に多結晶金属薄膜を作製することができるスパッタリング法や真空蒸着法が用いられている。多結晶金属薄膜を用いる場合、上で述べたような成長をするため結晶性がグラフェン成長に影響を及ぼすと考えられる。しかし触媒金属の結晶性がグラフェンに与える影響については研究が進められていない。そこで触媒金属がグラフェン成長に与える影響を明らかにすることで形成されるグラフェンの大面積化および高品質化につなげることができると考えた。

本研究では、触媒金属薄膜の結晶性がグラフェン成長に与える影響を明らかにすることを目的とした。結晶性の異なる触媒薄膜を得るためにスパッタリング法を用いて異なる触媒薄膜堆積条件下で堆積させた基板を用いて実験を行い、成長したグラフェンの評価を行った。さらにデバイス応用にむけて、触媒金属上に成長したグラフェンを SiO_2 基板に転写した。

第2章 理論

本章の概要

本章では、グラフェンの作製法および評価方法、またグラフェン作製に用いる触媒薄膜の堆積法について述べる。

まず、2.1 節において一般的な CVD 法の理論について述べる。次に 2.2 節において、CVD 法を用いてグラフェン成長を行う場合の 2 つの成長メカニズムについて述べる。成長したグラフェンの評価にはラマン分光法を用いることが多い。そのため 2.3 節では、まずラマン分光法のメカニズムおよび共鳴ラマン効果について述べ、続いてグラフェンのラマン分光測定について述べる。

1.4 節で述べたように、本研究では触媒薄膜成膜時の条件の変化がグラフェン成長にどのような影響を及ぼすか調査した。2.4 節では成膜条件の違いによる触媒薄膜構造の変化について述べる。

2.1 CVD 法による薄膜形成メカニズム

化学気相成長(CVD)法は、ガス状原料の供給とその化学反応を制御して、所望の薄膜や微粒子などを形成する手法であり、均一・均質な膜堆積ができる手法として活用されている。

CVD における膜形成過程は、以下に列挙する 5 つの素過程の一連としてとらえることができる [45]。

- [i] 反応前駆体の基板表面への輸送(気相拡散)
- [ii] 反応前駆体の基板表面への吸着，表面拡散
- [iii] 反応前駆体の分解，表面反応，核形成
- [iv] 反応副生成物の脱離
- [v] 脱離反応副生成物の排気(気相拡散)

[ii]および[iii]の過程では、基板表面には物理的および化学的吸着点が存在し、その触媒的作用によって反応速度を格段に高める。そのため基板表面の吸着点密度は、薄膜の堆積速度や堆積形態に大きく影響を及ぼすと考えられる。さらに原料ガスの濃度や温度によってはエッチング反応が顕在化する場合があるため注意すべきである。また[i]および[v]の拡散過程においては、気相中での反応による粒子形成がないように、形状条件を制御することで、均一かつ均質な薄膜形成を実現することができる [45]。

CVD による薄膜堆積においてガスの流れの状態は大変重要となる。一般的な CVD 条件では低くても 10 Pa 程度の圧力が用いられ、基板表面付近にはガス滞留層が存在していると考えられる。ここでは原料ガス流が基板表面に平行で、層流条件を満たしている場合のガス滞留層厚さについて述べる。

滞留層外では一定流速の層流が存在し、滞留層内では基板に近づくほど流速が低下し基板表面では 0 となるような基板垂直方向(y 方向)の流速分布をとる。これはガスが粘性を持っていることで基板表面から抵抗力を受けるためであり、単位面積当たりの抵抗力 F はガス流の y 勾配に比例し、次式のようになる。

$$F = \eta \left(\frac{\partial v}{\partial y} \right) \quad 2-1$$

ここで、 η は粘性係数である。この抵抗力が、滞留層内の微小幅 dx の要素 $\delta(x) \cdot dx$ に働くことを考慮し、近似式で表すと次式のようになる。

$$\delta(x)^2 = \frac{\eta x}{\rho v} \quad 2-2$$

ここで ρ はガス密度である。したがって、ガス滞留層厚さは x 方向では距離の平方根で増大する。距離 L 内での平均滞留層厚さ δ_{av} は、上式を x 方向に積分することで平均値を求めることができるため次式のように表すことができる。

$$\delta_{av} = \frac{2}{3} \sqrt{\left(\frac{\eta L}{\rho v} \right)} \quad 2-3$$

次に、膜成長の律速過程について述べる。原料ガス濃度は、ガス滞留層内で基板表面に向かって低下している濃度勾配が存在する。このためガス滞留層への原料ガスのフラックス(F_1)があり、原料ガス濃度勾配と拡散係数 D との席で表すことができる。

$$F_1 = \frac{D(C_g - C_s)}{\delta_{av}} = h_g(C_g - C_s) \quad 2-4$$

ここで C_g , C_s は、それぞれ、滞留層外でのガス濃度と基板表面のガス濃度をしめしており、 h_g は輸送係数である。表面反応速度係数を k_s とすると、基板表面へのフラックス(F_2)は、次式の通りである。

$$F_2 = k_s C_s \quad 2-5$$

定常状態では、 $F_1 = F_2 = F$ となるため、

$$C_s = \frac{h_g C_g}{k_s + h_g} \quad 2-6$$

1 層分の堆積を C_a とすると、堆積速度 G は、

$$G = \frac{F}{C_a} = \frac{h_g k_s}{(k_s + h_g)(C_g / C_a)} \quad 2-7$$

で与えられる。そのため以下のように近似することができる。

$$k_s \ll h_g \text{では, } G \cong k_s \left(\frac{C_g}{C_a} \right) \quad 2-8$$

$$k_s \gg h_g \text{では, } G \cong h_g \left(\frac{C_g}{C_a} \right) \quad 2-9$$

すなわち、輸送係数が表面反応速度係数より十分大きければ、膜成長速度は、表面反応律速となる。その逆では、膜成長速度は、輸送律速または供給律速となる [45]。

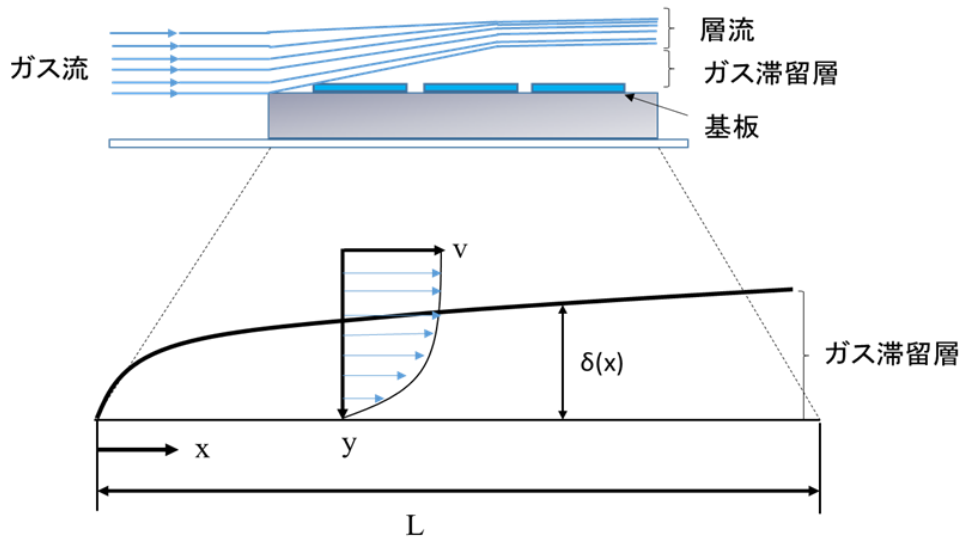


図 2.1 基板サセプター上の流速分布とガス滞留層

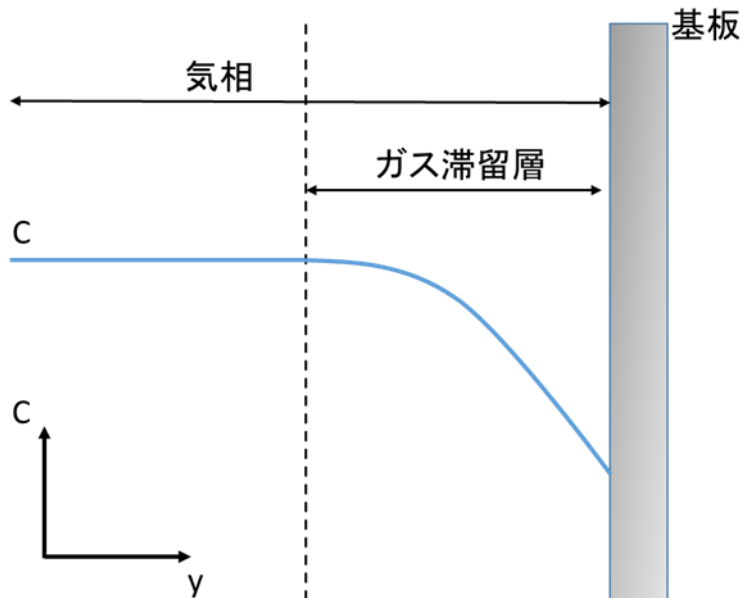


図 2.2 原料ガスの空間分布とガス滞留層

2.2 触媒 CVD 法によるグラフェン成長メカニズム

熱 CVD 法によるグラフェン成長では、触媒金属を用いることが多く、この方法はしばしば「触媒 CVD 法」と呼ばれる。触媒 CVD 法によるグラフェン成長では 1 章で述べたように、用いる触媒金属により成長メカニズムが異なる。本節では①固溶析出系および②表面反応系のグラフェン成長メカニズムについて説明する。

2.2.1 固溶析出系のグラフェン成長メカニズム

1 章で述べたように遷移金属は空の d 軌道と吸着した炭素の π 電子との相互作用により、炭化物や炭素の固溶体を作る。実際に第 4 周期の Ni では炭素固溶限が 900°C において 0.1 at% 程度、特に d 電子の少ない鉄族以前の遷移金属では炭化水素と炭化物を形成するときの炭素の固溶限は Fe_3C などの組成から考えて 25 at% にもなる [33]。炭素固溶限は基板温度を低下させると小さくなるので、CVD 成長温度での炭素濃度が固溶限を超える温度まで冷却されたとき、炭素原子が表面析出して 3 次元的に成長する。この表面析出において、触媒金属の結晶構造がテンプレートとなりグラフェンが成長する。そのため固溶析出系の成長メカニズムでは、CVD 条件だけでなく冷却条件にも強く依存する。CVD 過程においては解離吸着した炭素原子は触媒金属に固溶しており、冷却速度によりグラフェンを形成する炭素原子のふるまいが異なる。冷却速度が速い場合、固溶している炭素原子はクエンチされて表面析出しにくく、もしくは十分な体積拡散が行われなため表面析出が優先的に進み多層グラフェンを形成する。一方、遅すぎると内部への炭素拡散が進行して炭素原子の表面析出は見られない。そのため、最適化された冷却速度がグラフェン成長において必要不可欠であり、バランスのとれた内部拡散と表面析出の競合によって高品質なグラフェンの成長が可能となる [46]。しかしこれは十分な厚みを有する触媒を用いて、炭素拡散により触媒全体が炭素で飽和されないことが条件となるため、薄膜状の触媒を用いる場合は膜厚も重要な成長条件となりうる。

これらのことから形成される層数は以下の 3 つの条件により大きく影響を受けると考えられる。

- ① 触媒金属への炭素固溶量(CVD 時の炭化水素ガス圧力×時間, 温度, 触媒膜厚)
- ② 炭素固溶限の温度依存性
- ③ 固溶した炭素原子の表面析出と内部拡散の競合(冷却速度)

このようにグラフェンの成長制御には多くの点で最適条件を検討する必要がある

る [29]。

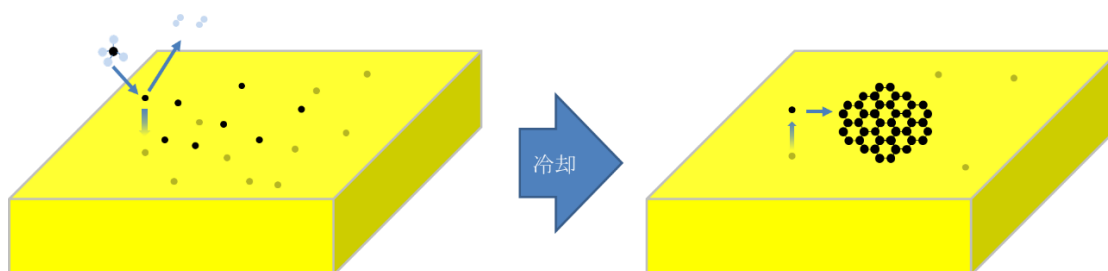


図 2.3 固溶析出系でのグラフェン成長模式図

2.2.2 表面反応系のグラフェン成長メカニズム

2.2.1 項でも述べたように遷移金属の電子軌道に空の d 軌道が存在することにより炭素との親和性が高くなり、固溶体や炭化物を形成する。一方、 d 軌道が閉殻となっている遷移金属では炭素固溶限が著しく低くなる(d 軌道が閉殻である Cu は 900°C で約 $0.001 \text{ at}\%$) [29]。遷移金属の表面では 2.2.1 とは別の反応として、炭化水素が解離吸着して原子状の炭素(またはその重合体)を形成する反応がある。吸着した炭素は表面拡散、会合反応によりグラフェン格子を形成する。このようにグラフェン成長前駆体の生成反応は基板表面で生じるため、基板表面がグラフェンに覆われると触媒表面に炭化水素が吸着されず成長が自動的に停止し、単層グラフェンが容易に形成される(*selflimiting* 効果) [47, 48]。またこの特性の応用として層数制御されたグラフェン成長も確認されている [48]。

第 6 周期の Pt や Ir では $5d$ 軌道と炭素の π 軌道との相互作用が弱く、炭素の固溶度も低いため用いられうるが、全く炭素が固溶しないわけではないため、固溶からの析出も協奏的に生じる [49, 50]。この現象は他の金属においても見られる現象であり、高品質なグラフェンを形成する必要がある場合考慮しておく必要がある。

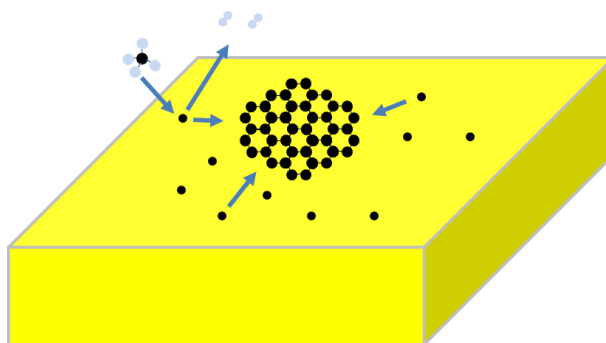


図 2.4 表面反応系でのグラフェン成長模式図

2.3 ラマン分光法

本研究では、ラマン分光法を主に用いて評価を行っている。以下にラマン分光法の基本原理及び、ナノカーボン材料(主にグラフェン)におけるラマン分光法についてそれぞれ述べる。

2.3.1 ラマン分光法の基本原理

物質に単一の周波数 ν_i を持つ光を照射すると、光の電場の影響により、分子では正電荷と負電荷の平均的な位置にずれが生じ、電気双極子が誘起される。光の電場は振動するため、誘起される電気双極子もそれに伴い振動する。この振動する誘起電気双極子は、分子振動(周波数 ν)と相互作用して 3 種類の周波数を持つ成分となる。一つは入射光と同じ周波数 ν_i の成分であり、他の二つは入射光の周波数 ν_i から分子振動の周波数 ν だけ正と負にシフトした周波数 $\nu_i + \nu$ と $\nu_i - \nu$ の成分を持つ。振動する誘起双極子は電磁波を放出するため、放出される電磁波には 3 種類の周波数が含まれる。この電磁波が放出される現象は散乱として知られており、入射光と同じ周波数 ν_i の散乱光はレイリー散乱光と、周波数 $\nu_i + \nu$ と $\nu_i - \nu$ の散乱光はラマン散乱光と呼ばれる。ラマン散乱のうち $\nu_i - \nu$ の振動数を持つ成分をストークス散乱、 $\nu_i + \nu$ の振動数を持つ成分をアンチストークス散乱と呼ぶ。ラマン分光法では散乱光強度が比較的強いストークス散乱光を用いて測定が行われる [51]。

光散乱は、光を粒子と考えると、光と物質との衝突とみなすことができ、散乱の前後で周波数が変化するラマン散乱は非弾性散乱であるといえる。つまり入射光とラマン散乱光の周波数差によって物質の振動エネルギー準位を知ることができ、観測データを解析することにより、物質の同定や分子構造、化学結合などに関する情報を得ることができる。測定によって得られるラマンスペクトルの一例を図 2.5 に示す [52]。

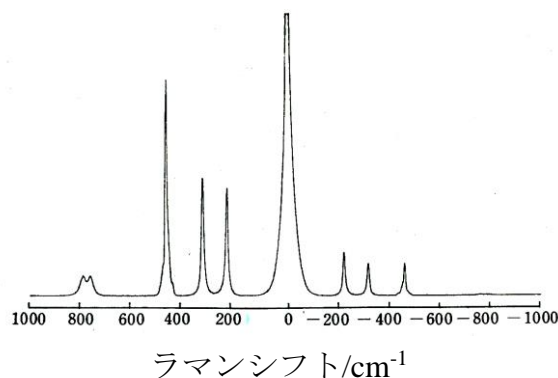


図 2.5 四塩化炭素の振動ラマンスペクトル

2.3.2 共鳴ラマン効果

物質がもつ電子吸収帯内に位置する波長の励起光を用いて測定したラマン散乱を共鳴ラマン散乱と呼ぶ。共鳴ラマン散乱では、以下のような通常のラマン散乱では観測されない特徴的な現象が現れる。

- ① ラマン散乱強度の増大。特に励起光を吸収する発色団に由来するラマンバンドの強度が非常に増大するので、その発色団に関する知見を選択的に得ることができる。
- ② 倍音、結合音が強く観測されることがある
- ③ 偏光解消度の値が、通常の非共鳴ラマン散乱の場合と異なることがある。

特に、偏光解消度が 3/4 よりも大きくなることがあり、異常偏光解消と呼ぶ。共鳴ラマン効果は、ラマン散乱の量子論によると、始状態 m から終状態 n への遷移に対応するラマン散乱強度 I_{mn} は

$$I_{mn} = \frac{2^7 \pi^5}{9c^4} I_0 (\nu_0 - \nu_{mn})^4 \sum_{\rho, \sigma} |(\alpha_{\rho\sigma})_{mn}|^2 \quad 2-10$$

$$[(\alpha_{\rho\sigma})_{mn} = \sum_{e \neq m, n} \left[\frac{\langle m | R_\sigma | e \rangle \langle e | R_\rho | n \rangle}{h(\nu_e - \nu_m - \nu_0)} + \frac{\langle m | R_\rho | e \rangle \langle e | R_\sigma | n \rangle}{h(\nu_e - \nu_n + \nu_0)} \right]] \quad 2-11$$

となる。ここで I_0 は、周波数 ν_0 の励起光強度、 e は m と n 以外のすべての電子状態である。この式における状態としては、振動・電子状態を考え、また R_ρ と R_σ はそれぞれ電気双極子モーメント演算子の ρ と σ 成分である。

図 2.6 に通常の非共鳴ラマン散乱と共鳴ラマン散乱に関するダイアグラムを示す。電子基底状態 g からの励起状態 e_1 への遷移について考える。(a)では励起光波長が吸収バンドよりもかなり長波長側にある場合であり、これが非共鳴ラマン散乱である。(b)では励起光の波長を短くし、ちょうど吸収バンド内に位置する波長を選んだ状態でありラマン散乱強度の式の第一項が非常に大きくなるため、ラマン強度が強くなる。これが共鳴ラマン散乱である。励起光波長が試料のある吸収帯内に位置する場合、多くの電子状態の中で、特別な電子状態 e_1 のみの影響が現れることとなり、電子状態が持つ特徴がラマンスペクトルに反映される。さらに(c)の場合のように励起光波長を別の吸収帯に合わせることで任意の電子状態の影響を取り出すことができる [51]。

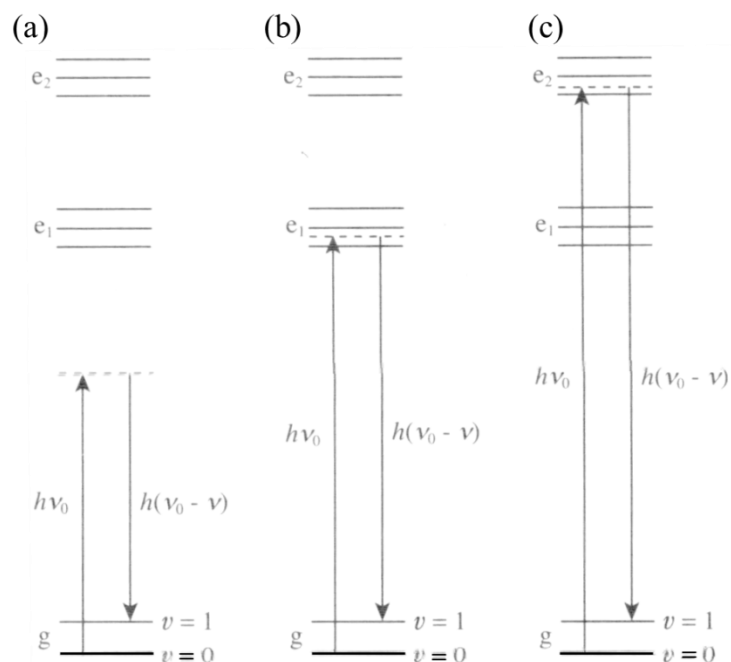


図 2.6 (a)非共鳴ラマン散乱, (b)(c)共鳴ラマン散乱のダイヤグラム

2.3.3 グラフェンのラマン分光

ラマン分光法はグラフェンの評価に非常によくつかわれている手法であり、結晶性 [53]や層数 [54], ドーピング量 [55]などに関する情報を得ることができる。グラフェンは可視光域に吸収があり、可視レーザー光を用いることで共鳴ラマン散乱が起こり、単層のグラフェンからでもラマンスペクトルが観測できる。

グラフェンから得られる典型的なラマンスペクトルでは 3 つの代表的なピークがみられる。1600 cm^{-1} 付近に観測されるピークは G バンドと呼ばれ、 sp^2 カーボンの面内振動によるラマン信号である。G バンドはグラフェンだけでなくグラファイトのような sp^2 カーボン材料に共通してみられる。G バンドは 1 次のラマン過程であり運動量がほとんど 0 のフォノンが関与しているため、G バンドの周波数は励起波長にほとんど依存しない。1350 cm^{-1} 付近に観測されるピークを D バンド、2700 cm^{-1} 付近に観測されるピークを 2D バンドと呼ぶ。これらのラマンバンドは、運動量を持つ 2 つのフォノンもしくはフォノンと欠陥・不純物による散乱が関与する二次のラマン過程によって出現する。しかも、中間状態として実状態を二回経由する二重共鳴過程であり、G バンドと同程度の強度で観測される。D バンドは欠陥により散乱される場合に観測されるため、後述のようにドメインサイズや欠陥密度の解析のために用いられる。D バンド、2D バンドの波数はフォノンの分散関係に沿って変化する。グラフェンが多層にな

るとグラフェンシート間の相互作用により π 軌道が分裂し、より多くの状態が二重共鳴過程に掛かるようになる。そのため、2D バンドは多くのピークの重複となり、後述のように、そのピーク形の解析から層数や積層構造の情報が得られる [33]。

D バンドは sp^2 カーボンが欠陥を含む場合に観測されるのに対し、G バンドの強度は欠陥密度にあまり依存しないため、両者の強度比は欠陥量・結晶性を評価する指標として用いられる。グラフェンを構成する秩序だった構造を持つ結晶子サイズを $L_a(\text{nm})$ 、励起光の波長を $\lambda_{laser}(\text{nm})$ 、 I_G を G ピークの積分値、 I_D を D ピークの積分値とすると以下の関係式が成り立つ [56]。

$$L_a = 2.4 \times 10^{-10} \lambda_{laser}^4 \left(\frac{I_G}{I_D} \right) \quad 2-12$$

前記のように、グラフェンのバンド構造は層数や積層構造に依存し、それに伴いラマンスペクトルの 2D バンドの形状や強度は、電子構造に敏感であり、層数、積層構造により変化する。単層グラフェンではローレンツ関数でフィットできる極めて強い単一ピークが観測される。また G バンドよりも強い 2D バンドが観測されるのも単層グラフェンの特徴である。2 層では π 電子構造が分裂して 4 つの異なったエネルギーの過程となるため、ピーク位置がシフトするとともに、4 つのローレンツ関数でフィットできるブロードな形状となる。さらに層数が増加すると可能な二重共鳴過程も増大するが、ラマンバンドが重畳するためフィッティングに必要なピークは限定される。各層数におけるグラフェンのラマンスペクトルとエネルギーバンド構造を図 2.7 に示す [57]。また乱層構造グラフェンでは単一ローレンツピークが得られるが半値幅が広くなり、ピーク位置がシフトしているため注意が必要である。

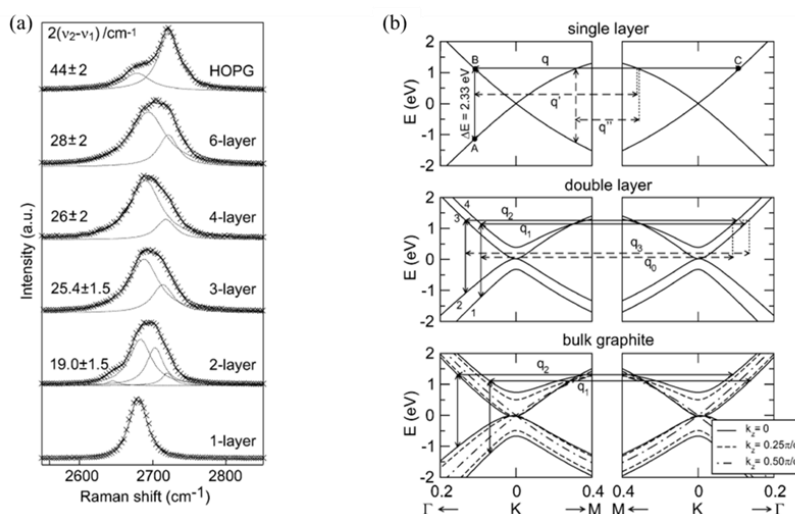


図 2.7 (a)各層数におけるグラフェンの 2D バンドと (b)エネルギーバンド構造 [57]

2.4 スパッタリング法による薄膜形成

2.4.1 スパッタリング法による薄膜形成メカニズム

スパッタリング法とは、高エネルギーの粒子をもちいてターゲット構成原子をたたき出し、たたき出された原子を基板に付着させることで薄膜形成を行う方法である。数 100 eV 以上の大きな運動エネルギーを持ったイオンをターゲットに照射した場合、ターゲット原子とイオンが弾性衝突および非弾性衝突を起こす。非弾性衝突の際にイオンがターゲット原子に与える運動エネルギーの大きさがターゲットの結晶ポテンシャル障壁を乗り越えるほど大きければ、ターゲット原子は新しく運動を開始する。このようにターゲット原子が反跳原子と衝突を繰り返し衝突の連鎖が起こり、表面に達した原子のエネルギーが表面結合エネルギーより大きければターゲット表面から原子が放出され、ターゲットから基板へ輸送され薄膜を形成する。このためスパッタ粒子は 10 eV 以上といった大きなエネルギーをもって基板へむかう(熱蒸発原子の運動エネルギー：0.1 eV) [45]。

イオンが衝突したときにスパッタされる原子数はイオンの種類とエネルギーやターゲットの材質によって異なるが、ほとんどの固体材料をスパッタすることが可能である。スパッタされた原子は気体の速度分布のような運動エネルギーをもっている。その平均エネルギーはほぼ原子番号に比例して上昇し、本研究で用いている Ni では 15 eV 程度である [58]。

次に本研究で用いる RF スパッタリング法およびマグネトロンスパッタリング法の原理について説明する。

RF スパッタリング

RF スパッタとは、電源に高周波電源を使ったスパッタを指す。最大の特徴は、絶縁物を成膜するとき、ターゲットに絶縁物をそのまま使えることである。

高周波を用いる放電(RF 放電)では、向い合せた 2 枚の電極間、通常はカソード側のターゲットに高周波をかけ、アノード側は基板となり、接地することでチャンバー壁となる。そこに交流をかけて放電し、放電している 2 極間はちょうど電氣的にコンデンサと同じように電荷がたまり、電界が働くことで放電を維持する [59]。

RF 放電は、周波数としては、イオンが電極間でトラップされ、電子が電極間を往復することにより、電離を行い放電を維持する。これがターゲットのスパッタに応用できる理由について考える。RF 放電の場合、図 2.8 に示すようにブ

ロッキングコンデンサを使って RF を導入するので、直流成分は流れないように
なっている。電極に流入した電子は電極表面に蓄積しプラズマに対して負電荷
となり、その間にシースが形成される。この時の負電荷の分は、およそ RF によ
り加えられた振幅に相当するが、これをセルフバイアスといい、スパッタする
ための電圧として作用する [59]。

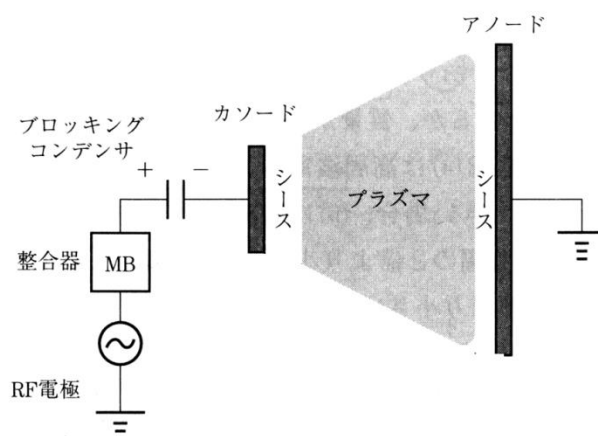


図 2.8 RF スパッタ構成図 [59]

マグネトロンスパッタリング

図 2.8 に示したような放電ではプラズマ密度が低いため、ターゲット裏面に配
置した磁石による磁場を利用してターゲット付近に高密度プラズマを形成し、
高速成膜を可能にしたのがマグネトロンスパッタリングである。

ターゲットの裏面に配置された磁石によってターゲット表面には電場と直行
した閉じた磁場が形成される。この磁場の中で、電子は小さな径で旋回運動を
行うため、気体分子と衝突する確率が増加する。そのため多数のイオンを作り
出すことができ、高い密度のプラズマが形成される。よってスパッタ効率が上
がり成膜速度が向上する。また放電可能なガス圧力を下げることができるので、
膜中への不活性ガスの混入量を下げることができる [58]。

通常の磁場のないグロー放電で陰極から離れたところでつくられたイオンの
中には、陰極からはずれて容器の壁に衝突するものがあり、これはロス
となって効率を下げる。また、気体の圧力が低ければ、陰極から出て直接陽極
に衝突する電子も増えイオン化効率が落ちる。気体の圧力を上げてイオン化の
効率を上げると、今度はスパッタリングされた原子がその気体分子に衝突して
散乱され、基板へ到着する原子が減りロスが増える。磁場はこのような欠点を
除く役割を果たしている。

2.4.2 スパッタリング法により成膜される薄膜の構造

ここでは本研究で用いているスパッタリング法により堆積される薄膜の構造について述べる。

薄膜の形成過程には、Volmer-Weber 型、Frank-van der Merwe 型、Stran-ski-Krastanov 型の三つの種類があるが、実用に供される多くの物質のスパッタ膜を作製するときは、Volmer-Weber 型になる。この型での薄膜中の結晶の成長は、表面上でのスパッタ原子の運動のため、原子の吸着エネルギーの大きな吸着サイトにできた核を中心にして起きると考える。サイトの数は表面原子の数に比べてかなり少なく、薄膜形成初期の薄膜の構造は島状ないしはパッチ状である。そのため薄膜の見かけの膜厚増加は、実質的には島の大きさの増加となる。一つ一つの島の中では、基板が非晶質の場合、主には結晶面の最稠密面が基板面と平行になる。つまり fcc 金属であれば(111)面であり、bcc 金属なら(110)面となる。〈111〉、〈110〉方向がそれぞれ優先方位になり、基板に垂直になるが、この方向の周りには全く自由に回転できる。こうしてできた膜は繊維構造を持つ。繊維構造ですべての粒界が基板から表面まで突き抜けていればそれは柱状構造である。もし、大部分の島が同じ優先方位をもって成長するなら島の高さは同じになる。島が大きくなり、隣同士の島が接触するようになったところで島の横方向への成長は完了する。この時の島の大きさが柱の直径をほぼ決めるといえる。島の側面の結晶面は一般的に互いに異なるが、スパッタ原子の移動度が小さければ再配列は起きにくく、そのまま粒界が形成される [60]。このスパッタ原子の移動度はスパッタ原子が基板に到達するまでの散乱回数(放電ガスの圧力)と基板温度に依存すると考えられる。

上記のような考えの基に、スパッタ膜の構造モデルを確立したのが Thornton である。モデル図を図 2.9 に示す [61]。彼の基本にある考えは、スパッタ膜の柱状構造と表面の状態を決定する要素は、融点 T_m で規格化された薄膜形成時の温度 T/T_m であるということである。このモデル図では構造に対する変数は T/T_m であり、パラメータとして放電ガスの圧力がとられている。

構造は Zone 1, Zone T, Zone 2, Zone 3 の四つに分けられる。以下にそれぞれについて述べる。

[Zone 1]

ほぼ $T/T_m < 0.1$ の温度領域で生ずる構造である。この温度領域では、基板に飛来した原子の移動度は放電ガス吸着原子の影響で非常に小さい。この領域の構造の特徴は、先細り結晶粒の成長とボイドである。柱状構造を示すが、柱の先端が細くなって表面に現れるため、表面は粗い。柱と柱の間には粒界よりもボ

イドができており密度が小さい。柱そのものの密度はバルクに近づいている。

[Zone T]

$0.1 < T/T_m < 0.3$ の温度領域で見られる, Zone 1 と 2 の遷移領域である。この温度になると, 粒界の間のポイドが埋まりはじめ密度は増加してバルクに近づく。構造的には結晶方位の一つだけが基板に垂直になる繊維構造になる。柱状構造はやや曖昧になり, 表面はこまかい凹凸の構造で巨視的にはなめらかである。

[Zone 2]

$0.3 < T/T_m < 0.5$ の温度領域である。自己拡散, 表面拡散が盛んになる。結晶粒界の移動も可能になり, 粒界が整理され基板から表面に突き抜ける粒界が増えて, はっきりした柱状構造が現れる。この構造の出現には, あまり放電ガスの分圧は関係しなくなる。表面は軸方向に相互に回転した結晶の小さな面の集合体となる。

[Zone 3]

$0.5 < T/T_m \leq 0.75$ の温度領域である。柱の直径が次第に大きくなり, 表面は平滑になる。そして表面に出ている結晶面の間は細い溝で仕切られている。 $T/T_m \geq 0.75$ となると, 柱の中で再結晶が進行し, 柱状構造を示さない多結晶薄膜となる [60]。

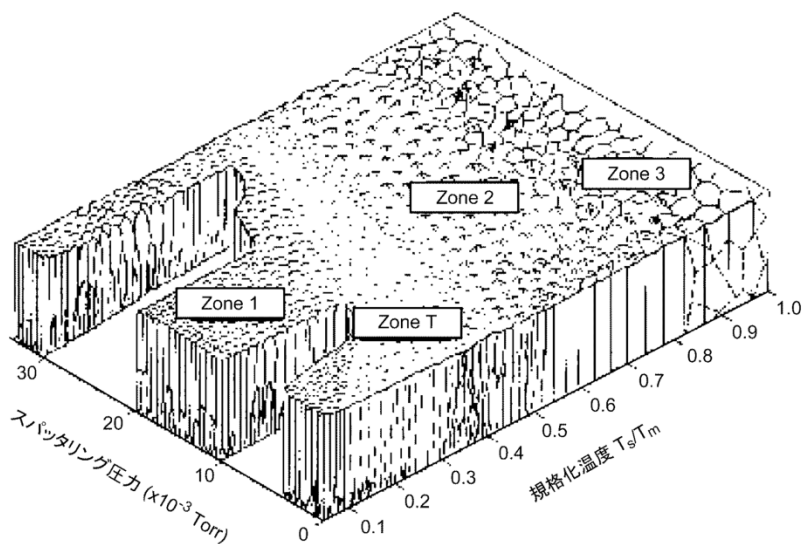


図 2.9 ソーントンのモデル図 [61]

第3章 実験方法

本章の概要

本研究では、基板上に様々な条件下で形成した触媒金属上に HW 型 CVD 装置を用いてグラフェンを成長させた。本章ではそれぞれの実験方法について説明する。グラフェンの成長に用いる CVD 装置について 3.1 節，基板作製について 3.2 節，CVD 成長手順について 3.3 節で述べ，その後 3.4 節において，それぞれの評価方法について説明する。

3.1 減圧 CVD 装置

今回のグラフェン成長では，ホットウォール型(HW) CVD 装置を用い，実験を行った。装置構成図を図 3.1(HW 型)に示す。

減圧 CVD 装置は，石英管リアクタ，ロータリーポンプからなる真空系と C₂H₅OH 蒸気，Ar ガス，H₂ ガスの導入系から構成されている。リアクタ内の圧力は，ピラニー真空計，キャパシタンスマノメーター，ブルドン真空計により測定する。石英管リアクタは管状電気炉によって加熱し，管内温度は石英管中央部に取り付けられた熱電対により測定する。

炭素源である C₂H₅OH 蒸気は，液体 C₂H₅OH が入ったリザーバにリボンヒーターを巻きつけ 50~60℃で加熱気化させ，フローメータにより流量制御した。また，C₂H₅OH 蒸気が導入管中で凝縮し液化することを防ぐために，導入系を断熱材で囲み，配管はリザーバと同様にリボンヒーターを巻き付けて加熱した。本装置の構成部品を表 3.1 に示す。

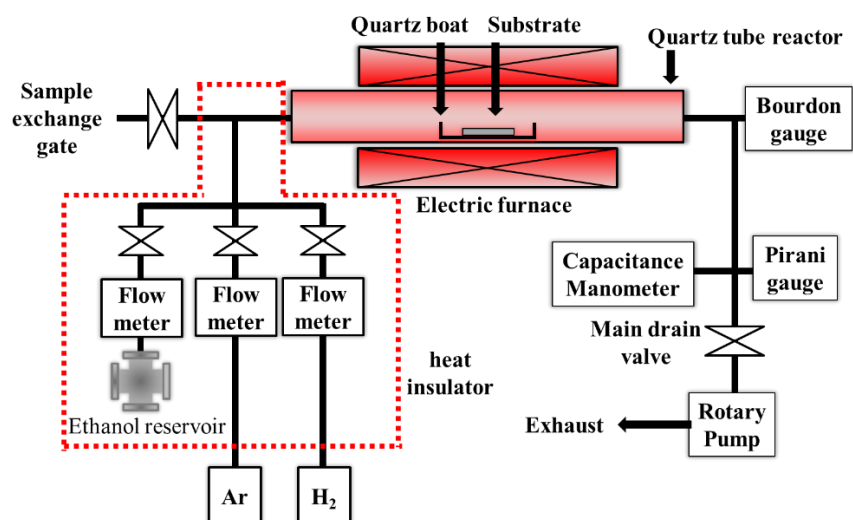


図 3.1 HW 型減圧 CVD 装置概略図

表 3.1 HW 型減圧 CVD 装置構成部品仕様表

部品名	製造元	形式	性能仕様
石英ガラス管	—	—	Φ40×L700
管状電気炉	ISUZU	KRO-13K	最高到達温度: 1150°C
温度調節器	SHIMADEN	SR91	—
サイリスタ レギュレータ	CHINO	JB-2020	—
熱電対	—	—	クロメル-アルメル
スライダック	東京理工舎製	RSA-10	—
ロータリーポンプ	ALCATEL	PASCAL 2010	—
ピラニ真空計	ULVAC	GP-1DA	—
キャパシタンスマノ メータ	ULVAC	CCMT-100A	—
ブルドン真空計	ULVAC	—	—
フローメーター (Ar, C ₂ H ₅ OH)	KOFLOC	—	50~500 ml/min
フローメーター(H ₂)	KOFLOC	8300MC-0-1-1	—
石英ボード	名城化学工業	—	W20×L77×H11

3.2 基板作製

本研究ではグラフェン成長を行う為の基板作成を以下の2つの手順で行った。

1. 基板の準備(waferの割断, 洗浄)
2. 触媒薄膜の形成(スパッタリング法)

次に各手順の詳細について述べる。

3.2.1 基板の準備

本研究では、下地基板として酸化膜層(SiO₂, 300 nm)付 p 型の SiO₂/Si wafer を、10 mm×10 mm×0.7 mm^tに割断したものを使用した。この SiO₂/Si 基板をアセトン(純度 99.5%)中に浸し、10 分間超音波洗浄を行う。その後一度アセトンを破棄し再度アセトン(純度 99.7%)を使用し 10 分間超音波洗浄を行った後、アセトンを破棄し、さらにメタノール(純度 99.8%)中で 5 分間超音波洗浄を行い、ホットプレート上に置いたろ紙上で加熱乾燥した。また薄膜形成時に基板加熱を行う場合は、20 mm×20 mm×0.7 mm^tに割断した SiO₂/Si 基板を同手順で洗浄後に薄膜を

成膜し、 $10\text{ mm}\times 10\text{ mm}\times 0.7\text{ mm}^t$ に切断した。

3.2.2 触媒薄膜の形成

本研究で行うグラフェン成長において、触媒金属薄膜の存在が必要不可欠である。本研究では触媒薄膜の結晶性による影響を調査するために、RF スパッタリング法およびRF マグネトロンスパッタリング法を用いて、様々な成膜条件下で触媒薄膜形成を行った。

RF スパッタリング法

成膜法

RF スパッタリング法による触媒薄膜形成には、ULVAC 社製 RFS-200 を用いた。RF スパッタリング装置の概略図を図 3.2 に示す。Cu 製の板バネにより基板を固定する。その後、 $9.0\times 10^{-4}\text{ Pa}$ 以下になるまで真空引きを行う。ベース圧力到達後、基板加熱を行う場合は試料台上部に取り付けられたヒーターを用いて昇温を行う。昇温完了後、Ar を導入する。所定の圧力(0.5~3.0 Pa)および出力(100W)に調整し 7 分間のプレスパッタリング後、触媒薄膜堆積を行った。触媒金属膜厚の測定は、成膜前後の基板重量測定により算出した。

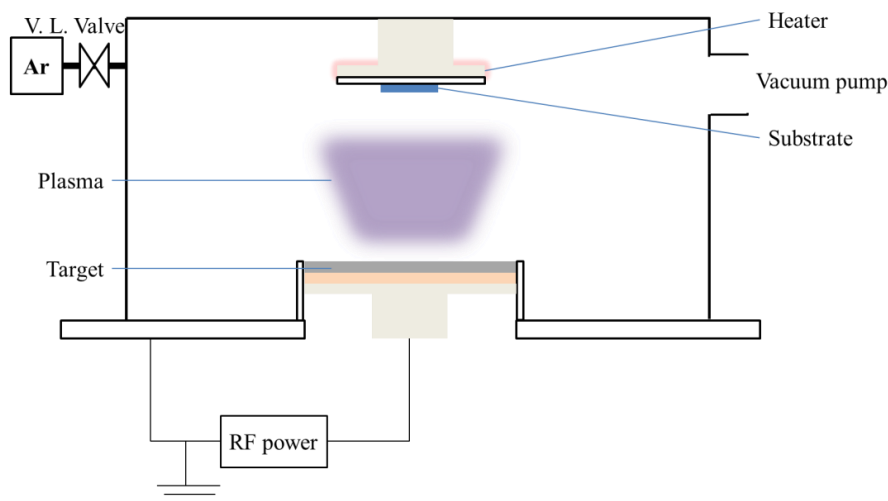


図 3.2 RF スパッタリング装置概略図

RF マグネトロンスパッタリング法

成膜法

RF マグネトロンスパッタリング法による触媒薄膜形成には、自作 RF マグネトロンスパッタリング装置を用いた。導電性カーボン両面テープにより基板を

固定する。その後、 2.0×10^{-3} Pa 以下になるまで真空引きを行う。ベース圧力到達後、Ar を導入し、所定の圧力(0.5~4.0 Pa)および出力(40W)に調整する。3 分間のプレスパッタリング後、触媒薄膜堆積を行った。触媒金属膜厚の測定は、成膜前後の基板重量測定により算出した。本研究で用いた RF マグネトロンスパッタリング装置の概略図を図 3.3、主な装置構成部品を表 3.3 に示す。

表 3.2 RF マグネトロンスパッタリング装置構成部品

部品名	製造元	形式	仕様
ロータリーポンプ	Edwards	E2M5	—
油拡散ポンプ			
キャパシタンス マノメータ	ULVAC	CCMT-10A	圧力測定範囲 $1.3 \times 10^{-1} \sim 1.3 \times 10^3$ Pa
クリスタルイオン ゲージ	ANELVA	M-336MX	圧力測定範囲 $4 \times 10^{-8} \sim 1 \times 10^5$ Pa
バリアブルリーク バルブ	VG	MD6	—
高周波電源	ADVANCED ENERGY	RFX-500	—

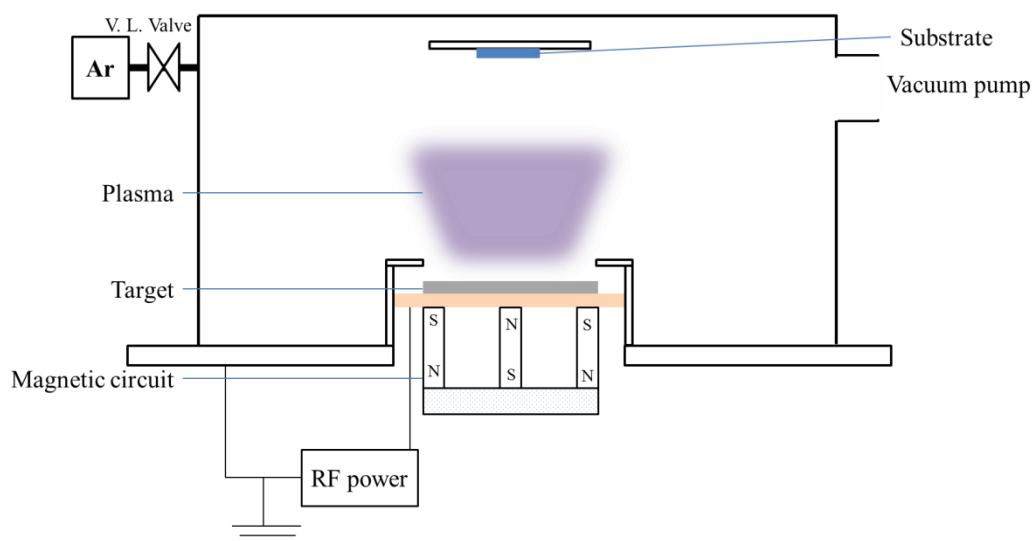


図 3.3 RF マグネトロンスパッタリング装置概略図

3.3 減圧 CVD 法によるグラフェン成長

本研究では HW 型減圧 CVD 法によりグラフェン成長を行った。成長プロセスを以下に示す。

HW 型減圧 CVD 装置の装置構成は 3.1 節で述べた通りである。ここでは、実

験手順について説明する。なお、成長条件の詳細は4章で述べる。

成長プロセスのタイムチャートを図3.4に示す。炭素源となるエタノールを蒸気としてリアクタ内に導入するために、エタノールリザーバおよび導入経路を50°Cに加熱し気化させる。断熱材内部が均一な温度分布になるまで1時間程度待つ。基板を石英ボードに載せ、熱電対位置と基板位置が一致するようにリアクタ内に搬入する。基板搬入後、ロータリーポンプを用いてリアクタ内を5Pa以下の圧力まで真空排気する。ベース圧力到達後、Arを300 sccmを5分間導入し(6.6×10³ Pa)、リアクタ内の不純物を取り除く。その後、Arを290 sccm、H₂を10 sccm導入し(6.6×10³ Pa)、昇温を開始する。昇温には電気炉を用いる。電気炉の中心温度が成長温度に到達後、ArとH₂の導入を止め、再び真空排気(<5 Pa)を行う。その後、エタノールガスを所定の流量、圧力に調整しCVDを行う。所定のCVD時間経過後、エタノールガスの導入を止め、管内のエタノールを排気(<5 Pa)し、Arを大気圧まで導入する。Arを300 sccm導入し一定の冷却速度(30°C/min)で冷却を行う。管内の温度が100°C以下になってから、基板を取り出し評価を行った。

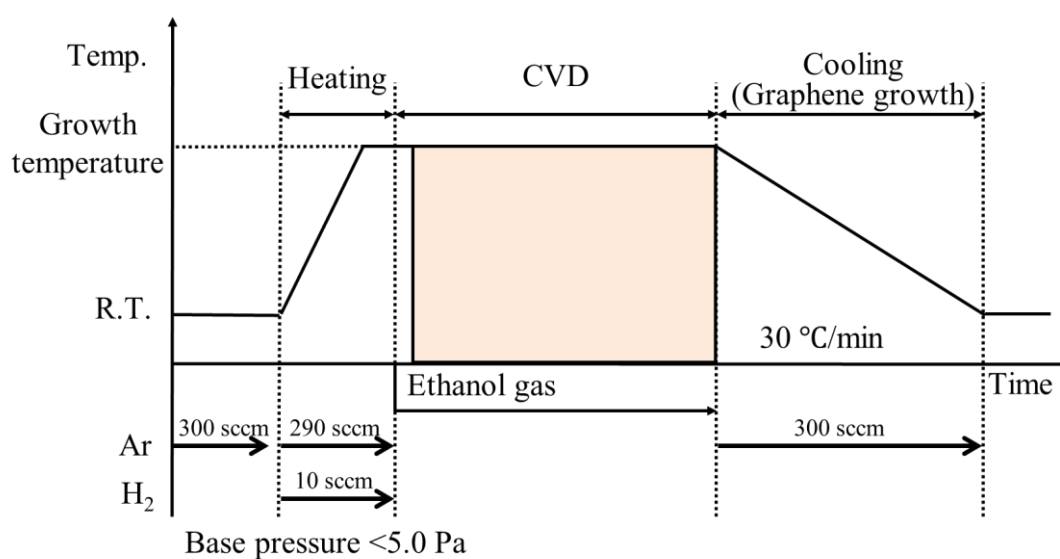


図 3.4 HW 型 CVD 装置プロセスタイミングチャート

3.4 グラフェンの評価

CVD 法により成長したグラフェンの評価を、ラマン散乱(Raman Scattering)測定、走査型電子顕微鏡(SEM : Scanning electron microscope)観察により行った。また触媒金属の結晶性評価を X 線回折(XRD : X-ray diffraction)測定により行った。

3.4.1 ラマン散乱分光法によるグラフェン測定

原理

ラマン分光法の基本原理およびラマン分光法によるグラフェン評価については2.3節で述べた通りである。ラマン散乱分光測定装置の装置概略図を図3.5に示す。基本的な装置構成は試料に励起光を照射するレーザー光源、散乱光から励起光をカットするフィルター、散乱光を分光するための分光器、分光された散乱光を検出する検出器からなる。また顕微鏡ラマン散乱分光装置では、顕微鏡を組み合わせることで $1\mu\text{m}$ 以下の領域の測定を行うことが可能となる。

測定方法

ラマン散乱分光測定装置には、nanophoton社製顕微鏡ラマン散乱分光装置 Raman-11i(半導体レーザー、波長：532 nm、出力：2.5 mW、スポット径： $1\mu\text{m}$)を使用した。試料を励起光が試料に対して垂直に入射するように試料台に設置した。1つの試料に対して、3箇所を選び、1箇所につき12点についてスポット測定を行った。

測定から得られるラマンスペクトルのDバンド、Gバンド、2Dバンドのピーク面積、ピーク位置の算出には、Origin社製ソフトウェア OriginPro.8.5Jを用いた。

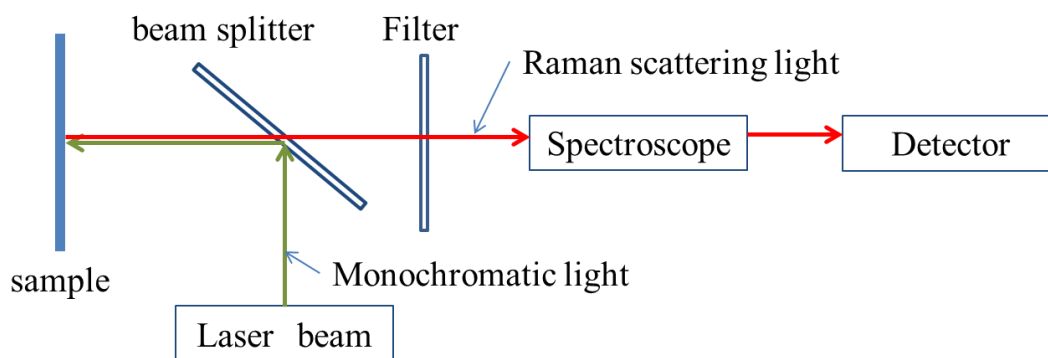


図 3.5 ラマン散乱分光装置概略図

3.4.2 走査型電子顕微鏡(SEM)による観察

原理

物体に電子線を照射すると二次電子や反射電子、オージェ電子、特性 X 線などが発生する。SEMでは物体に照射する電子線を細く絞り電子スポットとする。その電子スポットで表面を走査し、それにより発生した二次電子または反射電子を検出器で取り出すことで顕微鏡像を形成する。SEMによる試料観察では、

表面形態をそのまま観察し、必要であれば元素分析を行うことができる。また焦点深度が深いいため凹凸の激しい試料の観察も可能であり、立体的な像を得ることができる。

図 3.6 に SEM の装置概略図を示す。基本的な装置構成は、電子線を発生させ加速させる電子銃、加速電子の束を絞り込んで細束化するレンズ系、試料から発生する二次電子などを検出する検出器から構成されている [62]。

観察方法

SEM 観察には、日立製作所製 電界放出型電子顕微鏡 S-4000 を用いた。観察時の加速電圧は 25kV とした。導電性カーボン両面テープを用いて試料台に試料を固定し、装置内に搬入後、観察を行った。

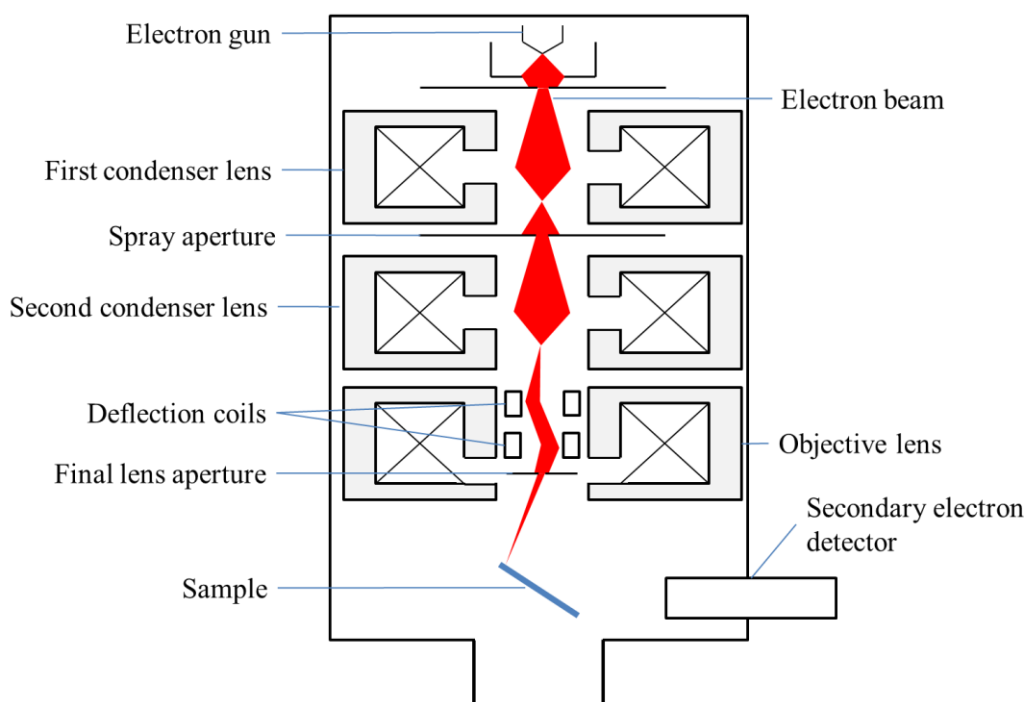


図 3.6 SEM 装置概略図

3.4.3 X 線回折(XRD)による結晶性評価

原理

結晶では原子が周期的に配列しており、その結晶格子の間隔と同程度あるいはそれ以下の波長の X 線が入射すると、結晶格子が回折格子の役目をして、特定の方向へ散乱される波が互いに強め合う。この干渉現象を回折という。

図 3.7 のように面間隔 d の結晶面に波長 λ の X 線を入射した場合を考える。

平行な異なった面による散乱波は、隣りあう面からの散乱波の行路差 $2d\sin\theta$ が波長の整数倍 $n\lambda$ に等しければ、位相がそろい波は強め合い、回折が起こる。これはブラッグ条件と呼ばれ

$$2d\sin\theta = n\lambda$$

と表される。ここで θ はブラッグ角、 n はブラッグ反射の次数という。つまり入射 X 線の波長が既知であり、回折が起こる X 線の方が測定できれば、ブラッグ条件より結晶の面間隔を知ることができる。結晶の面間隔は物質固有の値をとるため物質の同定や、結晶構造に関する情報を得ることができる [63]。

図 3.8 に XRD の装置概略図を示す。基本的な装置構成は X 線源、入射 X 線を平行光線にするためのコリメーター(ソーラスリット), 回折 X 線を検出する検出器, 入射 X 線源および検出器と試料との角度を制御するゴニオメーターからなる。

観察方法

XRD 測定には、PANalytical 社製 X 線回折装置 Empyrean(使用 X 線 : $\text{CuK}\alpha$ 線)を使用した。試料に垂直に X 線を照射した場合の侵入深さは数 μm 以上なことに対し、触媒金属の膜厚は数百 nm 以下の薄膜である。そのため薄膜を測定する際は、X 線の入射角を低角で固定することにより侵入深さを浅くし、X 線が触媒金属中を通過する距離を伸ばし、検出器側を移動(2θ)させ X 線回折スペクトルを測定する。本研究では、入射角を 1° とし、 2θ を $20^\circ \sim 100^\circ$ まで変化させ測定を行った。測定結果と PDF カードの情報とを比較することで物質の同定および結晶性の評価を行った。

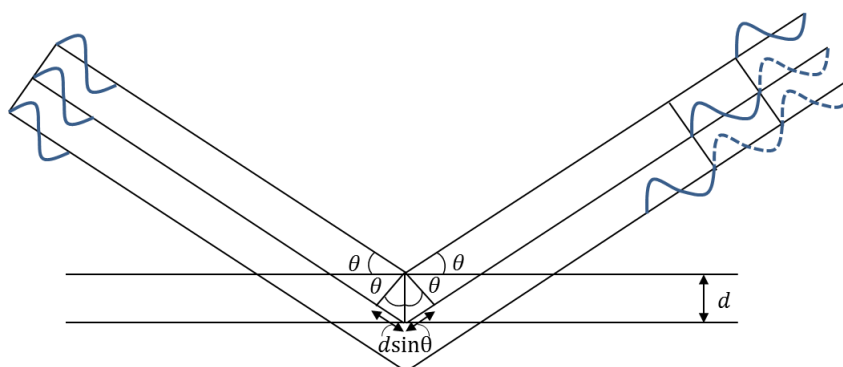


図 3.7 ブラッグ条件

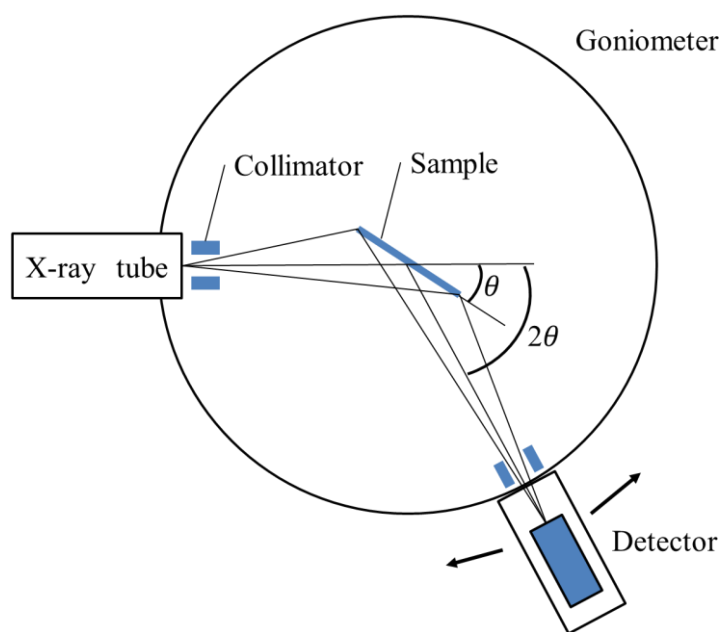


图 3.8 XRD 装置概略图

第4章 実験結果および考察

概要

本研究では、減圧 CVD 法により成長するグラフェンにおける触媒金属の結晶性の影響を調査した。用いた触媒金属はニッケル(Ni)である。4.1 節ではスパッタリング法を用いて Ni 触媒薄膜堆積を行い、スパッタリング条件がグラフェン成長特性に与える影響を調査した。4.1.1 項では触媒堆積時の基板温度依存性について説明し、4.1.2 項では基板加熱下(350°C)および室温でのスパッタリング圧力依存性について述べる。4.2 節では、減圧 CVD 法により成長したグラフェンのデバイス応用に向けて、触媒金属からグラフェンを剥離し、絶縁基板である SiO₂ 基板上への転写を試みた結果を示す。

4.1 スパッタリング法により堆積した触媒金属上でのグラフェン成長

本節では、スパッタリング装置を用いて触媒薄膜堆積する際の薄膜堆積条件がグラフェン成長特性へ与える影響を明らかにするために、触媒薄膜堆積温度依存性、スパッタリング圧力依存性について述べる。

4.1.1 スパッタリング温度依存性

触媒金属を用いて減圧 CVD 法によりグラフェンを成長させる場合、2.2 節で述べたように触媒金属の結晶構造をテンプレートとして成長をする。触媒金属薄膜の結晶性は 2.4 節に述べたように、薄膜堆積時の基板温度に依存して変化するため、グラフェン成長において触媒金属薄膜堆積時の基板温度は重要なパラメータとなりうる。このことから、触媒薄膜堆積温度を 23°C~350°Cまで変化させて触媒薄膜堆積を行い、そのうえでのグラフェン成長を観察した。基板条件を表 4.1、CVD 条件を表 4.2 に示す。

表 4.1 触媒薄膜堆積条件(基板温度依存性)

触媒金属	触媒膜厚	スパッタ圧力	薄膜堆積時の 基板温度	ターゲット 投入電力
Ni	400 nm	1.0 Pa	23, 100, 200, 300, 350°C	100W

表 4.2 CVD 条件

CVD 温度	エタノール流量	CVD 圧力	成長時間	冷却速度
850°C	200 ml/min	5400 Pa	10 min	30 °C/min

実験結果

各薄膜堆積温度で堆積した触媒薄膜上で成長したグラフェンの光学顕微鏡像と観察した領域内で得られた代表的なラマンスペクトルを図 4.1, 図 4.2 に示す(光学顕微鏡像中に印した部分のラマンスペクトルを示す)。これらの顕微鏡像から、全基板において多数の黒色領域が確認された。この黒色領域は薄膜堆積時の基板温度が 23°C の場合を除くと、基板温度の上昇に伴い、密度が小さくなりそれぞれの範囲が大きくなるとともに、比較的色が薄い範囲が増加していることが確認できる。観測されたラマンスペクトルからは **D**, **G**, **2D** ピークが観られた。これは 2.3.3 項で述べたようにグラフェンに特有なスペクトルであり、各薄膜堆積温度で成膜した基板上においてグラフェンが成長していることを示している。青色で示したスペクトルは光学顕微鏡像において比較的色の薄い部分、赤色で示したスペクトルは色の濃い部分、緑で示したスペクトルは白い部分のスペクトルを示している。白い部分以外ではっきりとしたピークが観られており、また色が薄い部分の方が比較的大きな **2D** ピークが観られる。このことから光学顕微鏡像の黒色領域の色の濃淡はグラフェン成長領域での層数を反映していることが解る。すべての基板において **D** ピークはわずかにしか観察されていない。また基板温度の上昇に伴い **G** ピークが減少し、**2D** ピークが大きくなっていることが確認される。

次に図 4.2 のラマンスペクトルから算出したスペクトル強度 I_G , I_{2D} から求めた値および **2D** ピークの半値全幅(FWHM)を図 4.3 に示す。図 4.3 に示しているプロットは各条件で複数点測定したラマンスペクトルの平均値を表している。基板温度の上昇に伴い、 I_{2D}/I_G 比の増加、FWHM の減少が観られ 350°C で最大となっている。上記のことから基板温度が高いほどドメインサイズが大きく層数が少ないグラフェンが成長していることが確認できる。

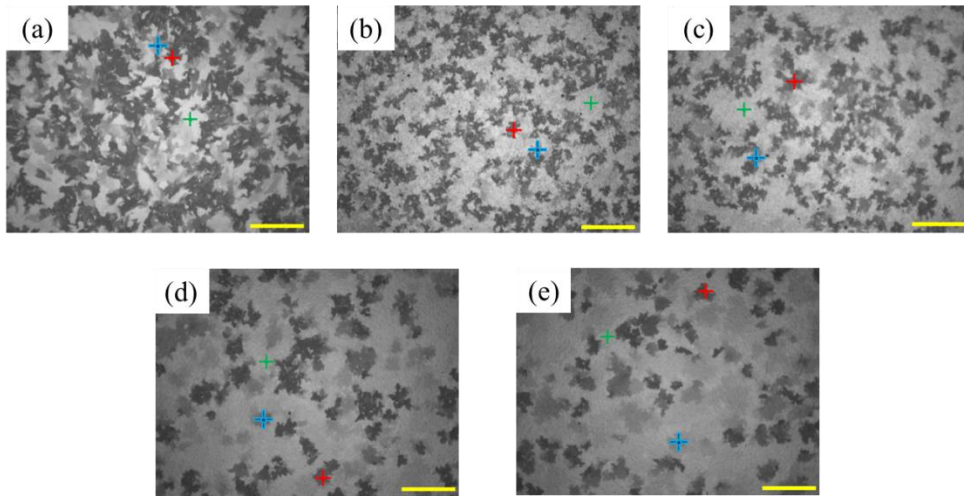


図 4.1 様々な基板温度で堆積した Ni 薄膜の光学顕微鏡像(CVD 後)
 (a) 23°C, (b) 100°C, (c) 200°C, (d) 300°C, (e) 350°C (スケールバー : 20 μm)

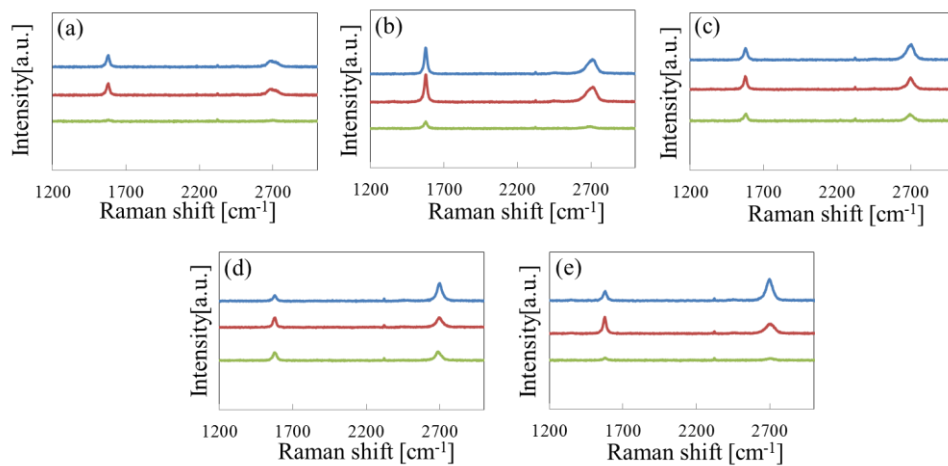


図 4.2 様々な基板温度で堆積した Ni 薄膜上で観測されたラマンスペクトル
 (a) 23°C, (b) 100°C, (c) 200°C, (d) 300°C, (e) 350°C

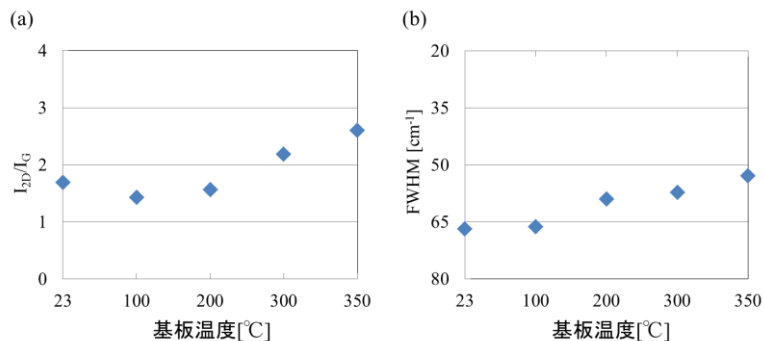


図 4.3 各基板温度で堆積した触媒から得られたラマンスペクトルより求めた
 (a) I_{2D}/I_G 比, (b) 2D ピークの FWHM

次に、触媒薄膜堆積時の基板温度の違いによりグラフェン成長に大きな違いが観察されたため、XRDによりCVD前後の基板について触媒薄膜の結晶性の評価を行った。図4.4に各条件で堆積させた触媒薄膜のXRDスペクトルを示す。(a)-(c)はスパッタ後(CVD前)の、(d)-(f)はCVD後の触媒薄膜のXRDスペクトルである。(b)、(c)および(e)、(f)はそれぞれ(111)、(220)ピークを拡大したものである。図4.4(a)および(d)のスペクトルでNi(111)、(200)、(220)、(311)、(222)の5つのピークが確認できる。CVD前のスペクトルでは、基板温度の上昇に伴い、(111)および(220)の両方のピークが大きく鋭くなりピーク位置が高角度側へシフトしていることが確認できる。また各ピークの強度比は温度に依らずほぼ変化していない。一方、(d)のCVD後のスペクトルでは、薄膜堆積時の基板温度が低いものほど、(111)のピークが小さくなり、(220)のピークが大きくなっている。またCVD前とは異なり、各条件間でのピーク位置が揃っていることが確認できる。

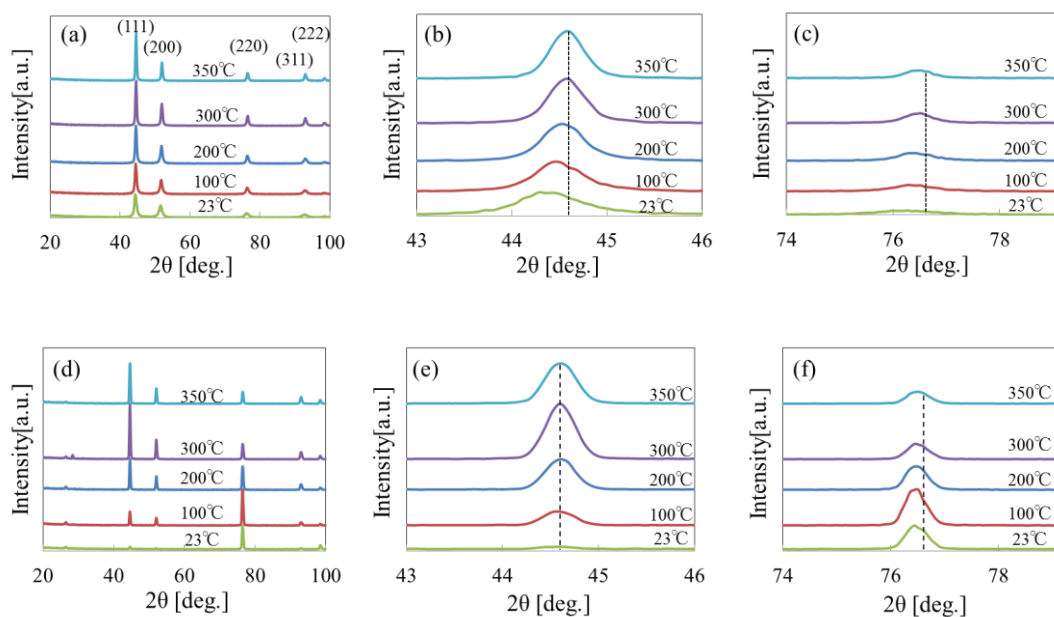


図 4.4 各基板温度で堆積した触媒薄膜の XRD スペクトル
 (a) CVD 前, (b) CVD 前 [(111)ピーク], (c) CVD 前 [(220)ピーク]
 (d) CVD 後, (e) CVD 後 [(111)ピーク], (f) CVD 後 [(220)ピーク]

ここで図 4.5(a)に各条件においてシェラーの式より導出した(111)および(220)のCVD前後の結晶子サイズ、(b)にCVD後の各条件における(111)に対する(220)のピーク強度比 $I_{(220)}/I_{(111)}$ を示す。シェラーの式とはXRDスペクトルの半値幅からその結晶子のサイズを算出する方法であり、以下のように表される。

$$D = \frac{K\lambda}{B\cos\theta}$$

4-1

ここで、 D は結晶子サイズ、 K はシェラー定数、 λ は X 線波長、 B はスペクトルの半値全幅(FWHM)、 θ はブラッグ角であり、(4-1)式を用いて結晶子サイズを算出した。またここでのピーク強度比はピークの最大値の比を表している。図 4.5(a)より、各条件での CVD 前の(111)、(220)の結晶子サイズは基板温度の上昇に伴い増加している。CVD 後は(111)は全てほぼ同様の値をとっているのに対し、(220)は基板温度の上昇に伴い減少している。また図 4.5(b)より、基板温度の上昇に伴い、 $I_{(220)}/I_{(111)}$ の減少が観られる。これはより低温で堆積した薄膜の方が(220)に配向した結晶子が多く存在していることを示す。

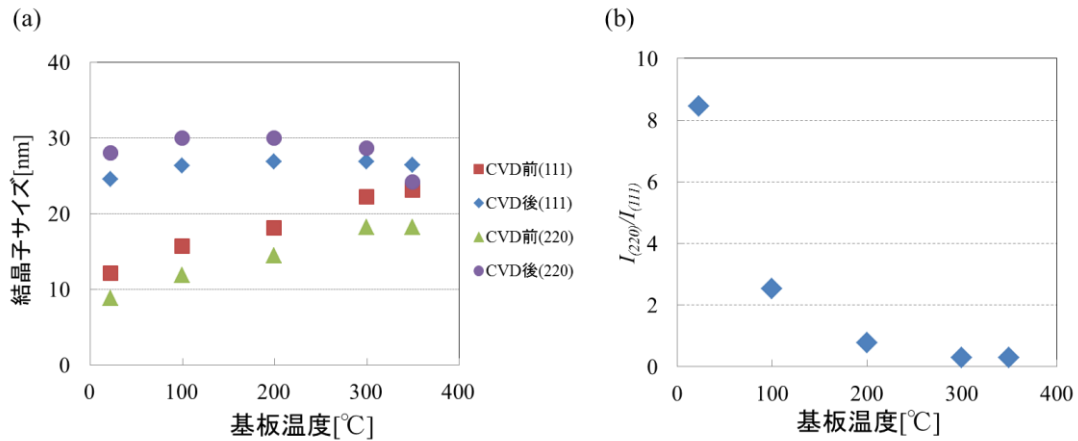


図 4.5 XRD スペクトルより求めた

(a) (111)および(220)の結晶子サイズ, (b) ピーク強度比 $I_{(220)}/I_{(111)}$ (CVD 後)

まとめ

触媒薄膜堆積時の基板温度によるグラフェン成長の違いについて調べた。触媒薄膜堆積時の基板温度を高くするに伴い、その上に成長するグラフェンは大きく、平均的に層数は少なくなることが確認された。

触媒薄膜を XRD で調べたところ、CVD 後の触媒薄膜の結晶性は、薄膜堆積を行うときの基板温度が低いものでは(220)配向を示し、薄膜堆積の基板温度が高いものほど(111)配向を示すようになることが確認された。

以上の結果に関する考察は 4.1.3 項で行う。

4.1.2 スパッタリング圧力依存性

触媒金属薄膜の結晶性は薄膜堆積時のスパッタリング圧力によっても変化する。2.4 節に述べたソーントンのモデル図によると、基板温度が室温と 350°C では、スパッタリング圧力による結晶構造の異なる変化が観られる。そのため、グラフェン成長において触媒金属薄膜堆積時のスパッタリング圧力は成膜時の基板温度同様重要なパラメータとなりうる。そこで、スパッタリング堆積時の基板温度として、前項で示した結果のうち (1) 最高温度 (350°C) と (2) 最低温度 (室温: 23°C) のそれぞれの温度でスパッタリング圧力を変化させて堆積させた触媒薄膜についてグラフェン成長を行い、その結果を比較・検討した。

(1) 基板加熱 (350°C) してスパッタリング堆積した場合

まず、基板温度を 350°C とし、この上にスパッタリング圧力を 0.5~4.0 Pa で変化させて触媒薄膜堆積を行い、その基板上でのグラフェン成長を観察した。基板条件を表 4.3 に示す。なお CVD 条件については表 4.2 と同様である。

表 4.3 触媒薄膜堆積条件(スパッタリング圧力依存性)

触媒金属	触媒膜厚	スパッタ圧力	薄膜堆積温度	ターゲット投入電力
Ni	400 nm	0.5, 1.0, 2.0, 3.0 Pa	350°C	100W

実験結果

各スパッタリング圧力で堆積した触媒薄膜上で成長したグラフェンの光学顕微鏡像を図 4.6 に示す。0.5 Pa, 1.0 Pa で薄膜堆積した基板では 4.1.1 項で示した光学顕微鏡像と同様に黒色領域が確認された。また 1.0 Pa の方が各黒色領域の面積が広く、比較的色彩が薄い部分が多くなっている。一方 2.0 Pa, 3.0 Pa で薄膜堆積した基板においては基板のほぼ全面が黒色領域に覆われており、圧力が高いほど黒色領域が占める範囲が拡大している。

観察した領域内で得られた代表的なラマンスペクトルを図 4.7 に示す (光学顕微鏡像中に印した部分のラマンスペクトルを示す)。2.0 Pa より高い圧力で堆積した基板において、G ピークの増加および 2D ピークの減少が観られた。また同様の形状のスペクトルが基板全体から観測され、基板表面が多層グラフェンに覆われていることがわかる。

図 4.8 に、図 4.7 で測定したラマンスペクトルから算出した I_{2D}/I_G 比および 2D ピークの FWHM の平均値を示す。1.0 Pa において最も大きい I_{2D}/I_G および最も小さい 2D ピークの FWHM が観られた。0.5 Pa では、図 4.7 でもわかるように一

部で大きな I_{2D}/I_G が観られたが平均値では 1.0 Pa よりも小さい値となった。

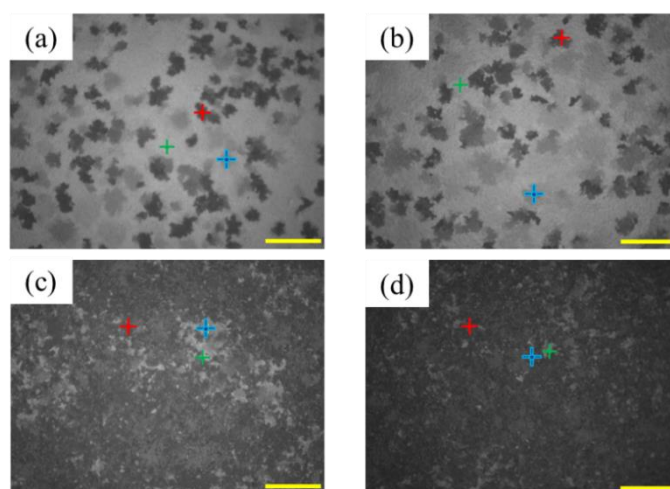


図 4.6 様々な圧力で堆積した Ni 薄膜の光学顕微鏡像(CVD 後)
(a) 0.5 Pa, (b) 1.0Pa, (c) 2.0 Pa, (d) 3.0 Pa(スケールバー : 20 μm)

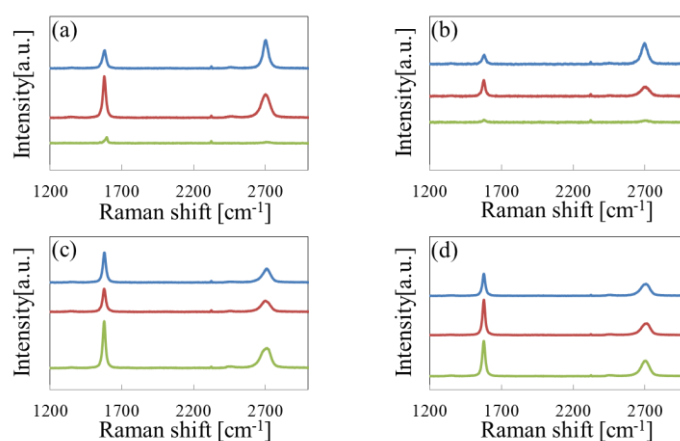


図 4.7 様々な圧力で堆積した Ni 薄膜上で観測されたラマンスペクトル
(a) 0.5 Pa, (b) 1.0Pa, (c) 2.0 Pa, (d) 3.0 Pa

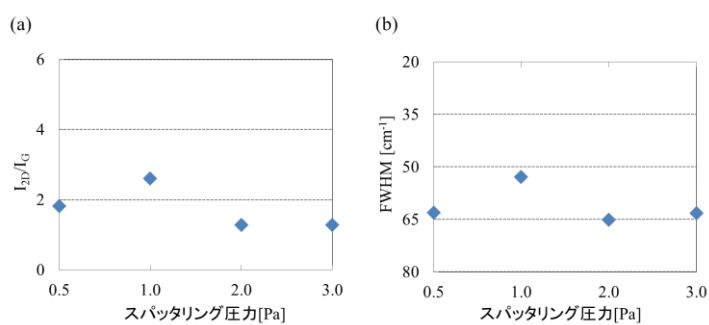


図 4.8 各圧力で堆積した触媒から得られたラマンスペクトルより求めた
(a) I_{2D}/I_G 比, (b) 2D ピークの FWHM

次に、スパッタリング圧力の違いによりグラフェン成長に大きな違いが観察されたため、XRDによりCVD前後の基板について触媒薄膜の結晶性の評価を行った。図4.9に各条件で堆積させた触媒薄膜のXRDスペクトルを示す。(a)-(c)はスパッタ後(CVD前)の、(d)-(f)はCVD後の触媒薄膜のXRDスペクトルである。(b)、(c)および(e)、(f)はそれぞれ(111)、(220)ピークを拡大したものである。CVD前のスペクトルでは図4.4(a)と同様のピークが観られる。また各条件間で(111)および(220)ピークのシフトは観られない。CVD後のスペクトルでは、図4.4(d)の場合とは異なり、CVD前後で各ピークの強度比およびピーク位置に大きな変化は観られない。また図4.9(d)の2.0 Pa、3.0 Paにおいてgraphite(002)のピークが比較的大きく出ており多層グラフェンが成長していると考えられる。

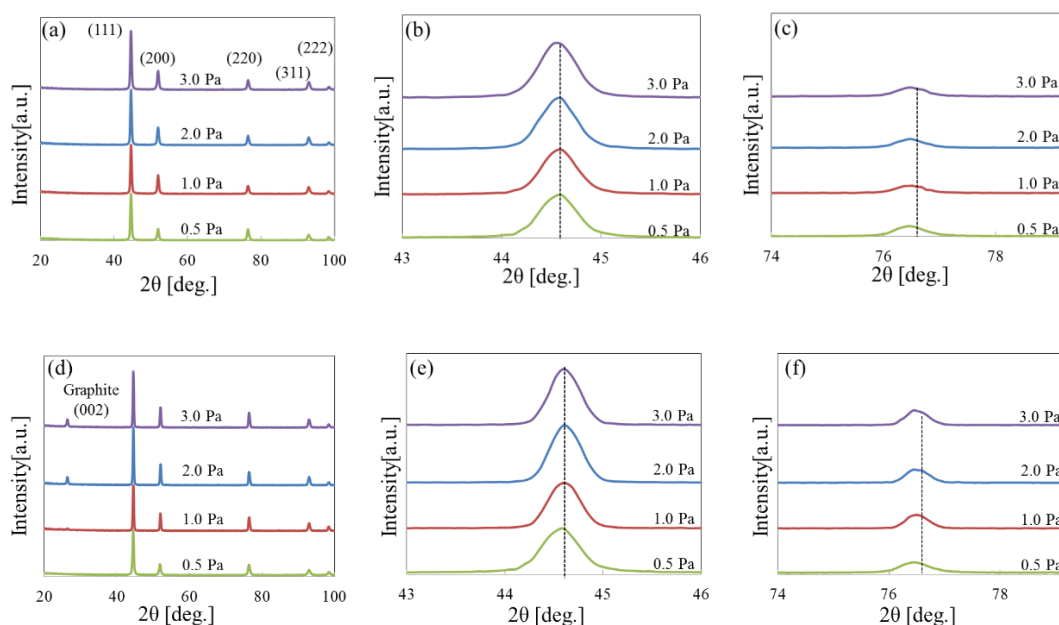


図 4.9 各圧力で堆積した触媒薄膜の XRD スペクトル

(a) CVD 前, (b) CVD 前 [(111)ピーク], (c) CVD 前 [(220)ピーク]
 (d) CVD 後, (e) CVD 後 [(111)ピーク], (f) CVD 後 [(220)ピーク]

図 4.10 に各条件におけるシェラーの式より導出した(111)および(220)のCVD前後の結晶子サイズを示す。図4.10より、各条件で結晶子サイズに大きな違いは観られず、CVD前後で一様に結晶子サイズが増加していることが確認できる。

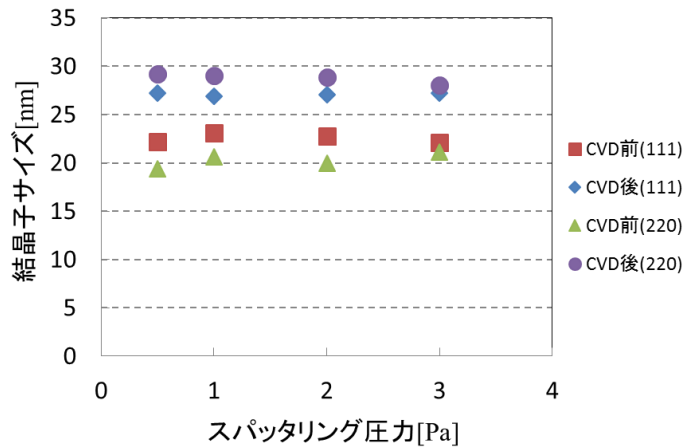


図 4.10 XRD スペクトルより求めた Ni(111)および(220)の結晶子サイズ

次に、SEM による触媒薄膜堆積後の鳥瞰観察を行った。SEM 像を図 4.11 に示す。スパッタリング圧力の増加に伴い、表面のラフネスが増加しており、また 2.0 Pa を境に薄膜構造中にはっきりとした結晶粒が観られる。

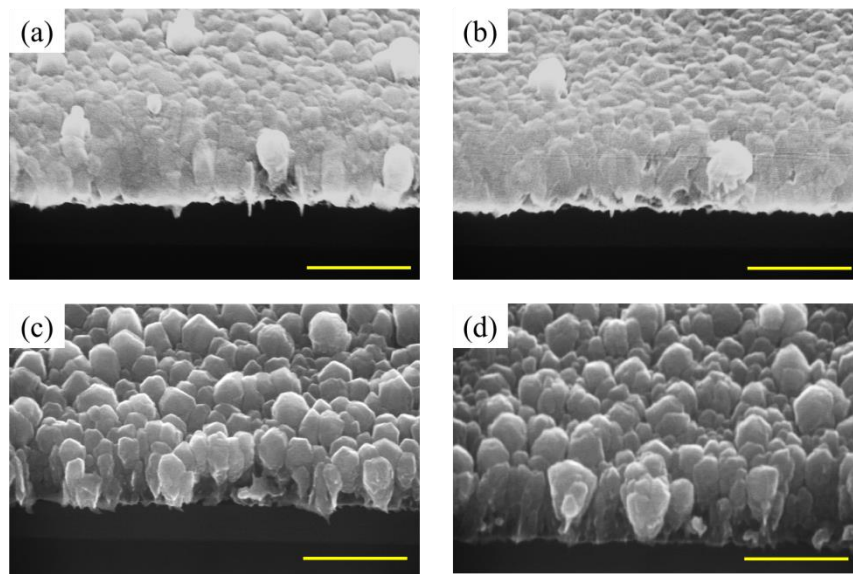


図 4.11 様々な圧力で堆積した触媒薄膜の断面の鳥瞰 SEM 像
(a) 0.5 Pa, (b) 1.0 Pa, (c) 2.0 Pa, (d) 3.0 Pa (スケールバー：600 nm)

まとめ

触媒薄膜堆積（基板加熱あり）時のスパッタリング圧力がグラフェン成長に及ぼす影響について調べた。スパッタリング圧力が 0.5 Pa および 1.0 Pa で成膜した触媒薄膜上では少数層グラフェンが成長しており、一方 2.0 Pa および 3.0 Pa

で成膜した触媒薄膜上では多層グラフェンが基板全面で成長した。

これらの触媒薄膜を XRD により結晶性評価したところ、各条件間で触媒薄膜の結晶性に大きな違いは観られなかった。

SEM 観察では CVD 前の触媒薄膜の表面はスパッタリング圧力の増加に伴う、ラフネスの増加が観られた。また 2.0 Pa 以上では、はっきりとした結晶粒が観られた。

(2) 室温でスパッタリング堆積した場合

次に、基板加熱を行わず室温でスパッタリング圧力を 0.5~4.0 Pa で変化させて触媒薄膜堆積を行い、その基板上的グラフェン成長を観察した。基板条件を表 4.4 に示す。なお CVD 条件については表 4.2 と同様である。また本項で用いたスパッタリング装置は 4.1.1 項、4.1.2 項 (1) で示した実験で使用した装置とは異なる、自作の RF マグネトロンスパッタリング装置である。

表 4.4 触媒薄膜堆積条件(スパッタリング圧力依存性)

触媒金属	触媒膜厚	スパッタ圧力	薄膜堆積温度	ターゲット投入電力
Ni	400 nm	0.5, 1.0, 2.0, 3.0, 4.0 Pa	23°C	40W

実験結果

各スパッタリング圧力で堆積した触媒薄膜上で成長したグラフェンの光学顕微鏡像を図 4.12 に示す。0.5~2.0 Pa では、圧力の上昇に伴い黒色領域の範囲が拡大し 4.0 Pa では基板全面が黒色領域で覆われており、4.1.2 項 (1) で示した結果と同様の傾向が観られた。3.0 Pa では他の基板とは異なる形状の黒色領域が観られた。この領域は光学顕微鏡観察において焦点が一点に定まらず、著しくラフネスが大きいことが解る。また 2.0 Pa の基板において目視で確認できる触媒薄膜の剥離が観られた。

各スパッタリング圧力で堆積した触媒薄膜上で成長したグラフェンを光学顕微鏡観察した領域内で得られた代表的なラマンスペクトルを図 4.13 に示す(光学顕微鏡像中に印した部分のラマンスペクトルを示す)。0.5~2.0 Pa において圧力の上昇に伴い、G ピークの減少および 2D ピークの増加が観られる。また 3.0 Pa, 4.0 Pa では他の基板ではほとんど観られていない D ピークが確認できる。

次に図 4.14 に図 4.13 で測定したラマンスペクトルから算出した各値の平均値を示す。2.0 Pa で I_{2D}/I_G が最大、2D ピークの FWHM が最小となり、2.0 Pa で堆積した薄膜上で成長したグラフェンの層数が最も少ないことが解る。

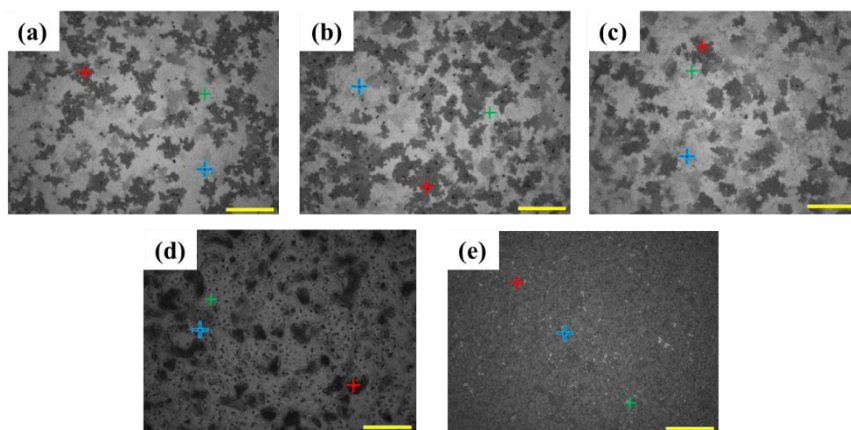


図 4.12 様々な圧力で堆積した Ni 薄膜の光学顕微鏡像(CVD 後)
 (a) 0.5 Pa, (b) 1.0Pa, (c) 2.0 Pa, (d) 3.0 Pa, (e) 4.0 Pa(スケールバー : 20 μm)

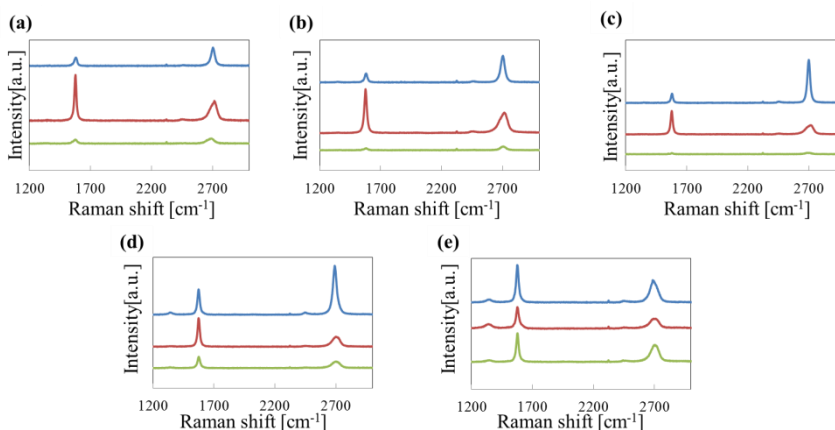


図 4.13 様々な圧力で堆積した Ni 薄膜上で観測されたラマンスペクトル
 (a) 0.5 Pa, (b) 1.0Pa, (c) 2.0 Pa, (d) 3.0 Pa, (e) 4.0 Pa

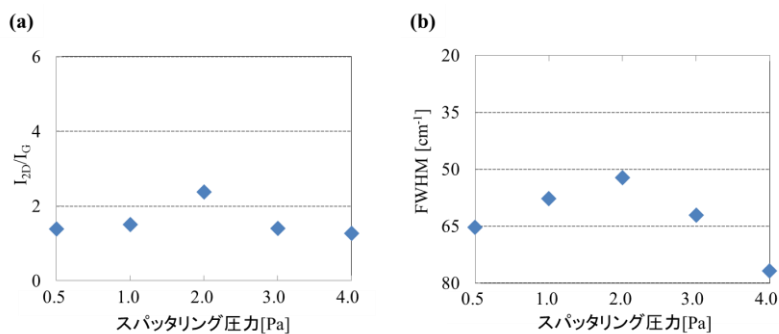


図 4.14 各圧力で堆積した触媒から得られたラマンスペクトルより求めた
 (a) I_{2D}/I_G 比, (b) 2D ピークの FWHM

次に、スパッタリング圧力の違いによりグラフェン成長に大きな違いが観察されたため、SEMによる触媒薄膜堆積後の鳥瞰観察を行った。鳥瞰SEM像を図4.15に示す。圧力の上昇に伴い表面ラフネスが増加しており、2.0 Pa以上では結晶粒が観られるようになってきている。4.0 Paにおいては薄膜中にクラックが観られる。CVD後の上面SEM像を図4.16に示す。3.0 Paにおいて薄膜が剥がれたような部分が観られ、これが光学顕微鏡像で観られたラフネスが大きい部分であると推測される。

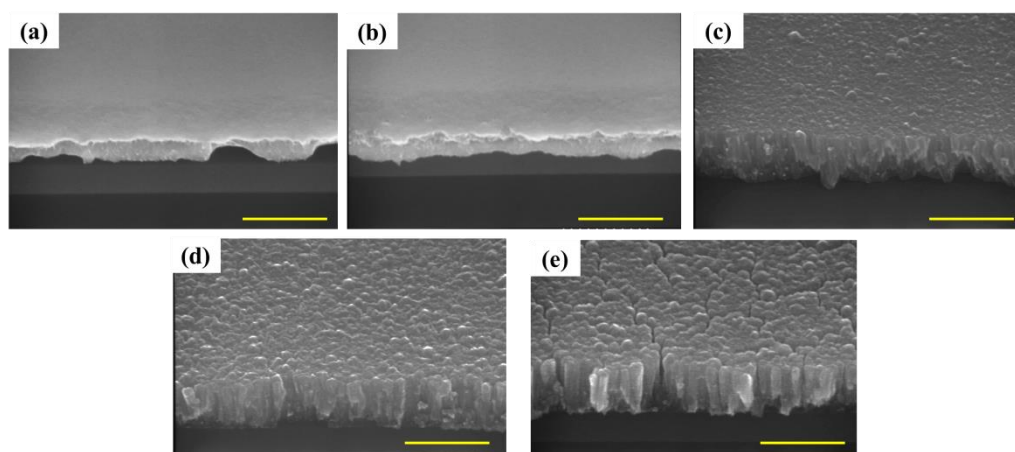


図 4.15 様々な圧力で堆積した触媒薄膜の断面の鳥瞰SEM像
(a) 0.5 Pa, (b) 1.0 Pa, (c) 2.0 Pa, (d) 3.0 Pa, (e) 4.0 Pa (スケールバー：600 nm)

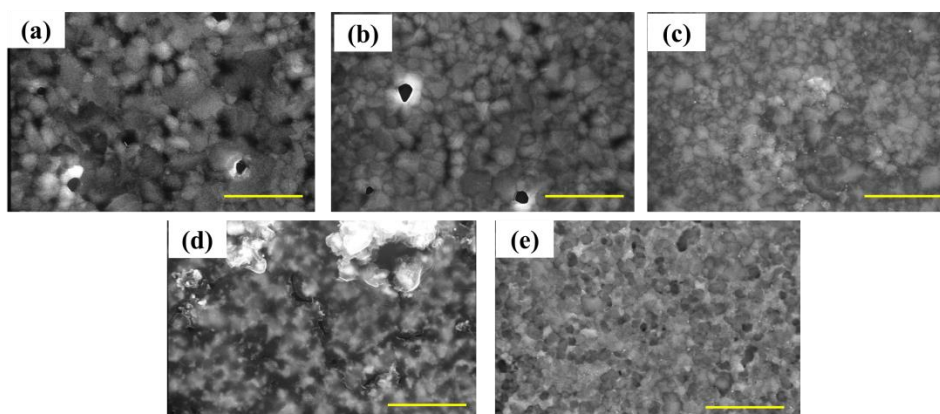


図 4.16 様々な圧力で堆積した触媒薄膜の上面SEM像
(a) 0.5 Pa, (b) 1.0 Pa, (c) 2.0 Pa, (d) 3.0 Pa, (e) 4.0 Pa (スケールバー：5 μm)

さらに、スパッタリング圧力の違いにより薄膜の結晶構造に違いが観察されたため、XRDによりCVD前後の基板について触媒薄膜の結晶性の評価を行った（CVD後基板については、1.0 Paおよび4.0 Paの基板のみ）。図4.17に各条件で堆積させた触媒薄膜のXRDスペクトルを示す。(a)-(c)はスパッタ後(CVD前)

の、(d)-(f)は CVD 後の触媒薄膜の XRD スペクトルである。(b), (c)および(e), (f)はそれぞれ(111), (220)ピークを拡大したものである。CVD 前基板 (図 4.17(a)) ではすべての基板で同様の配向性が観られる。また圧力の増加に伴う、高角度側への(111)ピークのシフトが観られる。また(220)においても同様のピークシフトが観られた。CVD 後基板 (図 4.17(d)) では、1.0 Pa において(220)のピークの増加が観られるが、CVD の前後で比較すると大きな違いは見られなかった。また CVD 後は CVD 前に見られた各条件間でのピークシフトが観られなくなった。

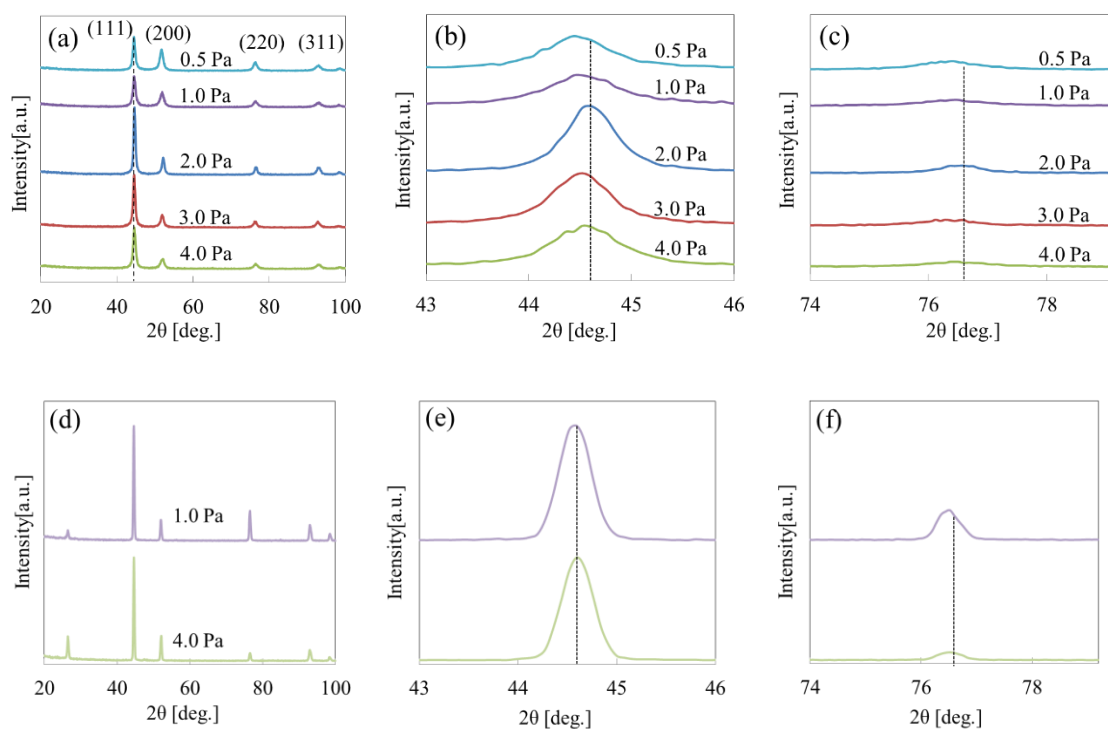


図 4.17 各スパッタリング圧力の XRD スペクトル

(a) CVD 前, (b) CVD 前 [(111)ピーク], (c) CVD 前 [(220)ピーク]
 (d) CVD 後, (e) CVD 後 [(111)ピーク], (f) CVD 後 [(220)ピーク]

図 4.18 に各条件におけるシェラーの式より導出した(111)および(220)の CVD 前後の結晶子サイズを示す。図 4.18 より、CVD 前の基板では(111)および(220)両方が同様の傾向で大きさが変化し、2.0 Pa で結晶子サイズが最大となっている。また CVD 後基板は、一様に結晶子サイズが増加している。

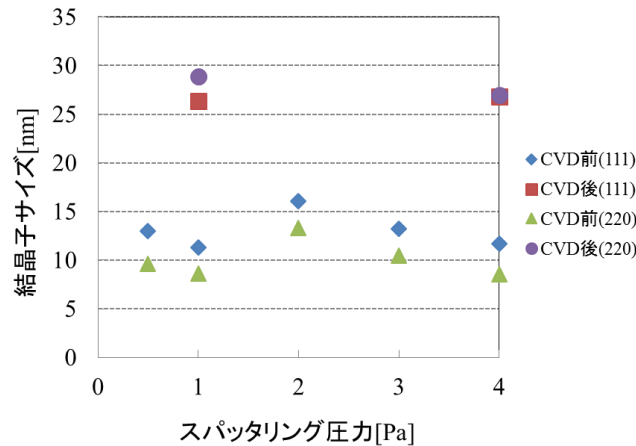


図 4.18 XRD スペクトルより求めた Ni(111)および(220)の結晶子サイズ

まとめ

触媒薄膜堆積（基板加熱なし）時のスパッタリング圧力がグラフェン成長に及ぼす影響について調べた。グラフェンの成長特性は基板温度 350°C で堆積した触媒におけるスパッタリング圧力依存性と同様の傾向であり、2.0 Pa においてドメインサイズ最大、層数最少となった。

CVD 後、2.0 Pa において薄膜の剥離が観られた。また 3.0 Pa の基板表面 SEM 像において薄膜の剥離のような形状が観られた。

XRD による結晶性評価では、CVD 前基板において、2.0 Pa の前後で(111)および(220)ピークにおいて高角度側へのピークシフトが観られた。また CVD の前後で、触媒薄膜の配向性に大きな違いは見られなかった。

4.1.3 考察

本項ではこれまでに得られた結果から、スパッタリング法の各薄膜堆積条件がグラフェン成長に与える影響について考察する。

(1) スパッタリング温度依存性

4.1.1 項では、スパッタリング時の成膜圧力 1.0 Pa の条件下で、室温~350°Cの範囲の異なる基板温度で成膜した Ni 触媒薄膜についてグラフェン成長を行い、その成長特性の違いを比較した。その結果、基板温度が高くなるに伴い、成長するグラフェンの層数は減少し、ドメインサイズは増加する傾向があることが解った。これについて考察する。

XRD により CVD 後の触媒薄膜の結晶配向を調べた結果 (図 4.4(c)) では、基板温度が室温のときは(220)が支配的であり、基板温度の上昇に伴い(111)が支配的であった。また(111)の結晶子サイズはほぼ同じであるのに対し(220)の結晶子サイズは基板温度が高いほど僅かに小さくなった。グラフェンの成長は、この配向性の違いに影響を受けると考えられる。Ni の結晶構造は面心立方格子であり、本研究で主に観られた Ni(111), (220)の原子配列を図 4.19 に示す。(111)上では図 4.19(a)のようにくぼみに原子が並ぶことで六角形構造を形成しやすいと考えられる。また Ni(111)の格子定数が 0.2492 nm であるのに対し、グラフェンの格子定数は 0.2461 nm である。そのため(111)上でのグラフェン成長は整合性が非常に良く、エピタキシャルな成長をし、層数が少なくドメインサイズの大きいグラフェンが成長すると考えられる。一方(220)上でグラフェンが成長することを考えると、炭素原子が容易に六角形構造に配列できず炭素原子が 2 次元状に均一に広がって配列することが難しい。そのため 3 次元的な構造になり、小さく多層なグラフェンが成長すると考えられる。以上の理由より、比較的低温で堆積した触媒薄膜上で成長したグラフェンは多層かつ小さなドメインサイズのグラフェンが成長し、特に室温で堆積した触媒薄膜では CVD 後ほぼ(220)しか観られないため他の基板とは異なる成長状態であったと考えられる。

一方、スパッタリング時の基板温度により配向性に違いが出た原因については、現在のところ明確な理由は明らかになっていない。スパッタリング法により形成される薄膜は、その成膜条件により異なる特定の結晶面が選択的に成長することが知られている。このような薄膜多結晶の配向に関する実験データは数多く報告されているが、メカニズムについては理論的考察に欠ける [58, 45]。配向性が変化するメカニズムの 1 つの考え方として Pelleng らは、結晶成長過程は膜の表面エネルギーと膜に発生する応力ひずみによって選択的に配向性が生じるとした [64]。ひずみエネルギーと表面エネルギーの和は、面内応力により

異なる変化をする。そのためひずみの大きさにより安定となる結晶面が変化する [45]。また、膜中に応力が働いている場合、格子定数の変化が観られる [58]。このことから、図 4.4(b)で示した XRD スペクトルの(111)ピークで観られたピーク位置のシフトは低温側において面間隔が増加していること、すなわち、ひずみが発生していることを示し、薄膜内における残留応力が大きな状態であったことが予想される。このひずみにより、CVD 時の加熱により薄膜内の結晶構造の再構成が起こり、それぞれ安定となる格子面に Ni 原子が再配列し、配向性の違いが発生したと考えられる。またこの再配列の際、Ni 原子が正しい格子定数で配列したことでピークのシフトが観られなくなったと考えられる。

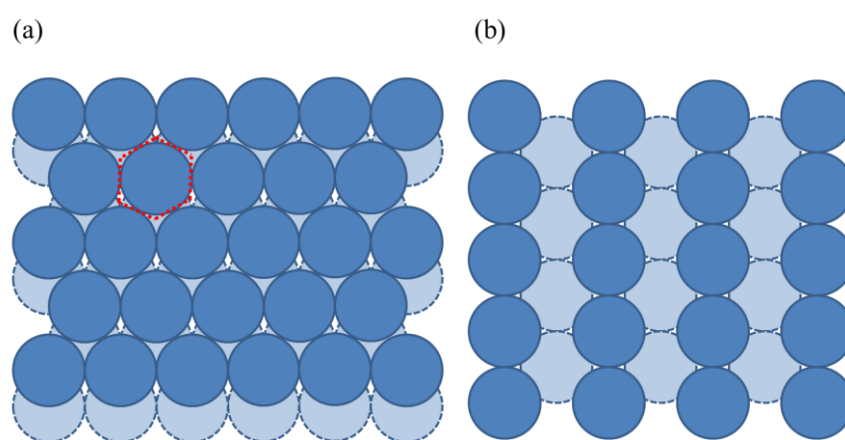


図 4.19 Ni 表面の原子配列(a) (111), (b) (220)

(2) スパッタリング圧力依存性

① 基板加熱(350°C)してスパッタリング堆積した場合

4.1.2 項 (1) では、異なるスパッタリング圧力で 350°Cの基板の上に成膜した Ni 薄膜上にグラフェン成長を行った結果について示した。これによれば、成膜圧力の領域毎にグラフェンの成長特性に違いが見られた。0.5 Pa~1.0 Pa の圧力で成膜したものではグラフェンの層数の減少およびドメインサイズの増加が観られた。一方、1.0 Pa~3.0 Pa で成膜したものでは層数が増加し、2.0 Pa 以上では基板表面がほぼ多層グラフェンで覆われる結果となった。この圧力依存性について考察する。

CVD 前後での XRD スペクトル (図 4.9) および結晶子サイズ (図 4.10) では、4.1.1 項で示した基板温度依存性の場合 (図 4.4, 図 4.5) と異なり、各条件で結晶子サイズおよび支配的な配向面およびピーク位置に大きな違いは観られなかった。一方、成膜後の触媒薄膜の SEM 像 (図 4.11) において、圧力の上昇に伴い、著しい表面ラフネスの増加が観られた。これらのことから、4.1.2 項で示し

た、触媒薄膜のスputタリング圧力に依存したグラフェン成長特性の変化は、成膜後の触媒薄膜の表面モルフォロジに起因すると考えられる。表面ラフネスが増加すると触媒薄膜の表面積が大きくなり、より多くの原料ガス分子が触媒作用をうけ分解される。その結果、表面ラフネスが大きいほど、触媒内に固溶する炭素量が増加する。そのため、特に表面ラフネスが大きい 2.0 Pa , 3.0 Pa で成膜した触媒では、過剰な原料ガス分解および炭素固溶が起こり、基板全面に多層グラフェンが成長したと考えられる。一方、炭素原子の触媒金属表面への偏析は、その結晶粒界に集中するという報告がある [65]。そのため 0.5 Pa で成膜した比較的平滑な表面を有する触媒を用いた場合、十分な炭素原子が固溶しなかったことで結晶粒界部分を埋めるために多数の炭素原子が使用され、2 次元的に拡大できず、層数が多いグラフェンが成長したと考えられる。これらの成長模式図を図 4.20 に示す。

上記のように、圧力を 2.0 Pa , 3.0 Pa としてスputタリング成膜した触媒薄膜上でのグラフェン成長では、過剰な原料ガス分解が起こり、基板全面で多層グラフェンが成長した。このことから、原料ガス流量を低くし供給する炭素原子量を少なくすることで、原料ガスの使用量を少なくしつつ、グラフェン成長特性を改善できる可能性があると考えられる。一方、圧力を 0.5 Pa としてスputタリング成膜した触媒薄膜上でのグラフェン成長を行う場合、原料ガス流量を高くすることや原料ガス分圧を高くすることで成長特性を改善できる可能性がある。

スputタリング圧力の違いによる表面モルフォロジの変化については、ソートンモデル図 (図 2.9) の zone 1 部分で表されている変化であると考えられる。圧力が高くなるとスputタ粒子が気体分子に散乱されるようになり、斜め方向の速度成分をもち、基板に入射するようになる。それに加え zone 1 では十分な表面拡散が起こらず、膜粒子は斜めに成長し、疎な膜構造となる [58]。よって、図 4.11 で観られたような表面モルフォロジ変化が起きると考えられる。

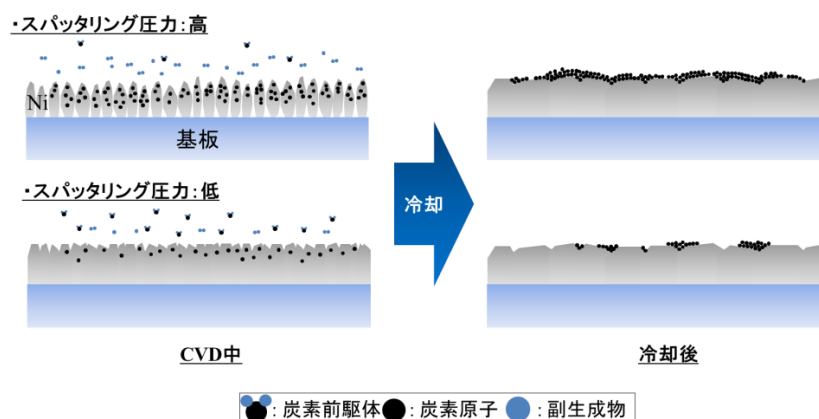


図 4.20 スputタリング圧力の違いによるグラフェンの成長模式図

②室温でスパッタリング堆積した場合

4.1.2 項 (2) では、異なるスパッタリング圧力で室温の基板の上に成膜した Ni 薄膜上にグラフェン成長を行った結果について示した。これによれば、成膜圧力の領域毎にグラフェンの成長特性に違いが見られた。0.5 Pa~2.0 Pa の圧力で成膜したものではグラフェンの層数の減少およびドメインサイズの増加が観られた。一方、2.0 Pa~4.0 Pa で成膜したものでは層数が増加し、3.0 Pa 以上では基板表面がほぼ多層グラフェンで覆われる結果となった。この圧力依存性について考察する。

4.1.2 項 (2) で示した室温で成膜した場合の圧力依存性におけるグラフェン成長特性は、4.1.2 項 (1) で示した 350°C に加熱して成膜した場合の圧力依存性におけるグラフェン成長特性と同様の傾向が観られた。

スパッタ後基板の SEM 像 (図 4.15) では、成膜時圧力が低いと表面ラフネスは小さく、圧力が上がるにつれラフネスが増加する様子が見られる。この傾向は 350°C に加熱して成膜した場合 (図 4.11) と概ね同じである。また、CVD 前後の XRD スペクトル (図 4.17(a), (d)) では、大きな変化が見られず、これも 350°C に加熱して成膜した場合 (図 4.9) と同様である。一方、CVD 前の(111)および(220)ピーク (図 4.17(b), (c)) に注目すると、2.0 Pa の前後でピーク位置にばらつきが見られ、結晶構造に歪みが生じていると考えられ、薄膜内に内部応力が残留していることが予想される。さらに結晶子サイズの変化 (図 4.18) に注目すると、CVD 前と比較して、CVD 後では結晶子サイズが増加している。

グラフェン成長の結果から推測すると、室温で成膜した場合のスパッタリング圧力に依存したグラフェン成長特性の変化も、350°C に加熱して成膜した触媒薄膜の場合と同様に成膜後の触媒薄膜の表面モルフォロジに起因するものであると推測される。

次にスパッタリング圧力の変化に伴う、CVD 後の触媒金属における配向性の変化について考察する。CVD 前の XRD スペクトル (図 4.17(a)) では、圧力が低い 1.0 Pa において(220)の増加が観られた。また、CVD 前において、(111)ピークの低 θ 側へのシフトが観られる (図 4.17(b))。この原因として、スパッタ条件による薄膜内の結晶のひずみの存在が挙げられる。本項の基板温度依存性の部分で述べたように配向性は結晶のひずみに依存して変化する。スパッタリング圧力を低くした場合、気体分子同士の衝突頻度が低下するため高エネルギーを持った Ar 原子が基板に衝突し薄膜中に Ar 原子が混入する現象が観られる [45, 59, 60]。薄膜中への Ar 原子の混入はひずみの原因となりうる [58, 59]。それに加え、室温で薄膜堆積した場合、基板に到着したスパッタ粒子はほとんど表面拡散することなく固定される [59]。以上の 2 つの理由により、膜中のひずみが

増大し、内部応力が高いことが予想される。

スパッタリング圧力による CVD 前の結晶子サイズの変化については、ソーントンのモデル図 (図 2.9) の zone 1 および zone T 部分で表されている変化であると考えられる。SEM 像より 0.5~1.0 Pa は zone T であり、2.0~4.0 Pa は zone 1 であると考えられる。2.0~4.0 Pa では圧力の減少に伴い、結晶子サイズが増加しており、これは圧力が低いほどスパッタ粒子が気体分子に散乱されず高エネルギーを保ったまま基板に到達できるためだと考えられる。2.0 Pa から 1.0 Pa への変移では、急激に結晶子サイズが小さくなっている。これは、zone T に遷移したことで繊維状の結晶構造をとるようになり、結晶子サイズが小さくなったと考えられる。

次に 4.0 Pa において D ピークのわずかな増加が観られたことについて考察する。これは薄膜中にクラックが観られ、表面積が著しく大きいことが推測されることから、原料ガスが過分解されることで表面にアモルファス炭素が発生したためであると考えられる。

一方、スパッタリング条件は薄膜の付着強度にも影響を与える [58, 45, 59]。2.0 Pa, 3.0 Pa の基板の一部で観られた触媒薄膜の剥離の原因として付着強度の低下が可能性として考えられる。一般的には基板温度が高いほど成膜時の付着強度が上昇する。さらに、上記で述べた膜中の応力の存在も、膜剥がれの原因となる。4.1.2 項 (1) と 4.1.2 項 (2) の結果について、ラマン分光の結果のみ注目すると、得られるグラフェンの質にほとんど差が観られないが、CVD 時の膜剥がれの有無は、安定なグラフェン成長の観点からは重要な問題であり、グラフェン成長には基板加熱して成膜した触媒薄膜が適していると言える。

4.2 絶縁基板上へのグラフェン転写

グラフェンを電子デバイスなどに応用する場合、触媒金属上からグラフェンのみを剥離し、絶縁基板上に転写する必要がある。そこで本節では、4.1.1 項で取り上げた成長基板の触媒金属をエッチングし、絶縁基板上への転写を試みた。エッチング溶液は、濃度 1mol/l の塩化鉄(III)水溶液を使用した。また転写の際のグラフェン保持のために PMMA 溶液を用いた。まず成長基板を半分に割断し、片方を PMMA でドロップコートした。それぞれの基板をエッチング溶液に浸し、剥離したグラフェンを蒸留水でリンスし、SiO₂ 基板上にすくい取り転写を行った。また転写後、アセトンに浸漬し PMMA を除去した。エッチング条件を表 4.5 に示す。

表 4.5 エッチング条件

コート溶液	コート溶液濃度	エッチング溶液	濃度	溶液量	エッチング時間
PMMA 溶液	0.05 wt%	塩化鉄(III)水溶液	1 M/l	200 ml	24 h

実験結果

上記のようなエッチング条件の下、転写を試みた結果を表 4.6 に示す。PMMA なしの基板では剥離グラフェンが観られない、もしくはリンスを行う際に分離してしまい転写を行うことができなかった。PMMA でコートした基板においては、PMMA が破れる、または重なり合ってしまったため完璧な基板サイズでの転写はできなかったがすべての基板において転写に成功した。また剥離させる際、ピンセットで表面を触って剥離しなければ基板から完全に分離できなかった。転写後の基板写真を図 4.21 に示す。

転写後、アセトンに浸漬し PMMA を除去した基板写真を図 4.22 に示す。PMMA を除去した際、グラフェンの一部が分離し、形状の変化が観られる。

表 4.6 転写の可否

触媒堆積温度 [°C]	23	100	200	300	350
PMMA あり	○	○	○	○	○
PMMA なし	×	×	×	×	×

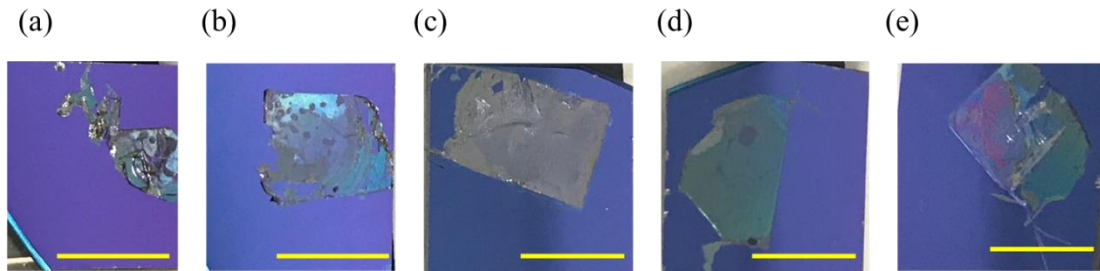


図 4.21 SiO₂上に転写したグラフェン(4.1.1項で取り上げた基板)
触媒薄膜堆積時の基板温度(a) 23°C, (b) 100°C, (c) 200°C, (d) 300°C, (e) 350°C
(スケールバー : 5 mm)

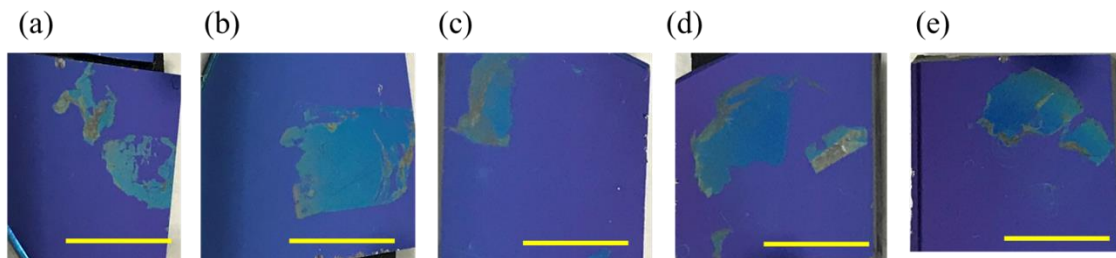


図 4.22 PMMA 除去後のグラフェン
触媒薄膜堆積時の基板温度(a) 23°C, (b) 100°C, (c) 200°C, (d) 300°C, (e) 350°C
(スケールバー : 5 mm)

考察

今回の実験結果では、PMMA を用いた場合のみグラフェン転写が可能であった。また 4.1.1 項で示した通り基板上にグラフェンが成長していることは確認できている。PMMA を用いない場合転写できなかった原因として、本研究で成長したグラフェンはシート状ではなく島状に成長しているためであると考えられる。そのため島同士が結合しておらず、リンスの際に分離してしまった、または剥離したグラフェンが小さすぎることで観測することができなかったと考えられる。さらに島状にグラフェンが成長していたことで PMMA 除去の際にも分離し、形状が変わってしまったと考えられる。

一方、PMMA を用いた場合について、転写を行うことはできたが PMMA が破れてしまうことやピンセットで剥離の補助をする必要があった。PMMA が破れてしまう原因としては、PMMA をドロップコートしたことにより不均一な PMMA 膜が形成され薄い部分で破れが発生したと考えられる。またピンセットで剥離の補助をする必要があった原因としては、SiO₂の側面にまで PMMA が付着してしまったことで基板から剥離しなかったと考えられる。そのため、これ

らの欠点を改善するためには、スピコートにより PMMA コートを行うことで表面のみに均一な PMMA 膜を作製することが必要であると思われる。

以上をまとめると以下の通りとなる。

絶縁基板上への転写

PMMA を用いた場合のみ、絶縁基板上へのグラフェン転写が可能であった。また PMMA を除去する際にもグラフェンの分離は観られた。これはグラフェンが島状に成長していたためであると考えられる。

基板から PMMA でコーティングしたグラフェンを剥離させる際の問題点として、PMMA が破れることや、ピンセットで剥離を補助する必要があることがあった。これは PMMA をドロップコートしたことにより発生した PMMA 膜の不均一性と基板側面への付着が原因であると考えられる。

第5章 結言

本研究では、減圧 CVD 法により成長するグラフェンの成長特性向上を目的として、触媒金属薄膜をスパッタ堆積する際の基板温度および圧力がグラフェン成長に与える影響について調べた。また成長したグラフェンをデバイス応用するために必要となる、絶縁基板上への転写を行った。本研究の結論を以下に述べる。

1. 触媒薄膜成膜条件による影響

- スパッタリング依存性の調査では、基板を 350°C に加熱して成膜した Ni 触媒を用いると、層数が少なく、ドメインサイズが大きなグラフェンが成長することが解った。これは基板を加熱して成膜した Ni が CVD 後も(111)配向を示すことで、炭素原子が2次元構造を形成しやすかったためである。
- 室温で成膜した Ni 触媒は、CVD 後に(220)配向を示すことが解った。これは成膜時に Ni の結晶格子中にひずみが発生し、安定となる結晶面が変化したためである。
- スパッタリング圧力依存性の調査では、基板加熱下(350°C)および室温下での依存性について調査した。
- 基板を加熱して成膜した場合、1.0 Pa で成膜した Ni 触媒を用いることで、層数が少なく、ドメインサイズが大きなグラフェンが成長することが解った。これは表面が適度に平滑な触媒の形成による、適度な原料ガス分解のためである。
- 室温で成膜した場合、グラフェン成長特性は基板を加熱して成膜した場合と同様であった。ただし、圧力を低くした場合、Ni 触媒のわずかな配向性の変化が観られた。

2. 絶縁基板上へのグラフェン転写

- 触媒薄膜成膜温度を変更し成膜した Ni 触媒上で成長したグラフェンの転写を試みた結果、PMMA を用いた場合のみ転写に成功した。これはグラフェンが島状に成長していたためである。

以上の結果から、Ni 触媒を成膜する際、低い圧力(1.0 Pa)で 350°C に基板加熱して成膜することで、比較的平滑で(111)配向した Ni 薄膜を形成でき、その上に成

長するグラフェンのドメインサイズは大きく，層数が少ないことが解った。またその成長基板からミリメートルサイズのグラフェンを転写することができた。

引用文献

- [1] 丸山茂夫ほか, 精密工学会誌, vol. 79, No. 4, p. 297, 2013.
- [2] 吹留博一, 表面科学 Vol. 33, No. 10, pp. 546-551, 2012.
- [3] S. Bae, H. Kim, Y. Lee, et al., *Nat Nano*, vol. 5, p. 574, 2010.
- [4] X. Li, W. Cai, J. An, et al., *Science*, vol. 324, p. 1312, 2009.
- [5] K. S. Novoselov, A. K. Geim, et al., *Nat Mater*, vol. 6, p. 183, 2007.
- [6] K. S. Novoselov, A. K. Geim, et al., *Science*, vol. 306, p. 666, 2004.
- [7] K. I. Bolotin, K. J. Sikes, et al., *Solid State Communications*, vol. 146, p. 351, 2008.
- [8] Y. B. Zhanf, Y. W. Tan, H. L. Stormer, et al., *Nature*, vol. 438, p. 201, 2005.
- [9] C. Lee, X. D. Kysar, J. W. Hone. J, et al., *Science*, vol. 321, p. 385, 2008.
- [10] K. S. Novoselov, Z. Jiang, et al., *Science*, vol. 315, p. 1379, 2007.
- [11] M. Y. Han, B. Ozyilmaz, et al., *Phys. Rev.Lett*, vol. 98, p. 206805, 2007.
- [12] Y. B. Zhang, T. T. Tang, C. Girit, *Nature*, vol. 459, p. 820, 2009.
- [13] M. Bianchi, B. Jorgensen, L. Nilsson, *Nat Mater*, vol. 9, p. 315, 2010.
- [14] J. B. Bunch, van der A. M. Zande, S. S. Verbridge et al., *Science*, vol. 315, p. 490, 2007.
- [15] A. H. Castro Neto et al., *Rev. Mod. Phys.*, vol. 81, p. 109, 2009.
- [16] J. W. McClure, *Phys. Rev.*, vol. 104, p. 666, 1956.
- [17] J. C. Slonczewskiet al., *Phys. Rev.*, vol. 109, p. 227, 1958.
- [18] 尾上 順, “ナノカーボン 炭素材料の基礎と応用,” 近代科学社, 2012.
- [19] N. H. Shon et al., *J. Phts. Soc. Jpn*, vol. 67, p. 2421, 1998.
- [20] 河野行雄, *応用物理*, vol. 84, p. 643, 2015.
- [21] M. Tonouchi, *Nature Photonics*, vol. 1, p. 97, 2007.
- [22] 河野行雄, *原子層科学*, p. 211, 2017.
- [23] 高分子学会, *カーボンナノチューブ・グラフェン*, 共立出版, 2012.
- [24] Y. M. Lin, C. Dimitrakopoulos, et al., *Science*, vol. 327, p. 662, 2010.
- [25] フラーレン・ナノチューブ・グラフェン学会, *カーボンナノチューブ・グラフェンハンドブック*, コロナ社, 2011.

- [26] B. Brodie, *Ann. Chem. Phys.*, vol. 45, p. 351, 1855.
- [27] W. S. Hummers et al., *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 80, p. 1339, 1958.
- [28] L. Staudenmaier, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, vol. 31, p. 1481, 1898.
- [29] 榎敏明ほか計 31 名, グラフェンが拓く材料の新領域 : 物性・作製法から実用化まで, 株式会社エヌ・ティー・エス, 2012.
- [30] 原子層科学報告書編集委員会, 新学術領域研究『原子層科学』2016 年度報告書, 2016.
- [31] C. Riedl et al., *Phys. Rev.*, vol. B76, p. 245406, 2007.
- [32] E. Rolling et al., *J. Phys. Chem. Solids.*, 第 巻 67, p. 2172, 2006.
- [33] 丸山茂夫 監, カーボンナノチューブ・グラフェンの応用研究最前線, 美研プリテイング株式会社, 2016.
- [34] P. Lenz-Solomun, et al., *Catal. Letters*, vol. 25, p. 75, 1994.
- [35] J. Hwang, et al., *ACS Nano*, vol. 7, p. 385, 2013.
- [36] Y. Kim et al., *Appl. Phys. Lett.*, vol. 98, p. 091502, 2011.
- [37] T. Yamada, et al., *Carbon*, vol. 50, p. 2615, 2012.
- [38] T. Terasawa and K. Saiki, *Carbon*, vol. 50, p. 869, 2012.
- [39] C.-Y. Su, et al., *Nano Lett*, no. 11, p. 3612, 2011.
- [40] C.Y.Chen, et al, *Appl. Surf. Sci.*, 第 346, p. 41, 2015.
- [41] Son.M, et al., *Nanoscale*, 第 3, p. 3089, 2010.
- [42] Song. H, et al., *Nanoscale*, 第 4, p. 3050, 2012.
- [43] Kosuke Saito, Toshio Ogino, *J. Phys. Chem.*, no. 118, p. 5523, 2014.
- [44] Batzill, M, *Surf. Sci. Rep*, vol. 67, p. 83, 2012.
- [45] 金原粲(監)白木靖寛/吉田貞史(編), 薄膜工学, 丸善株式会社, 2003.
- [46] Q. Y. Yu et al., *Appl. Phys. Lett.*, vol. 93, p. 113103, 2008.
- [47] X. Li, et al., *Nano. Lett.*, vol. 9, p. 4268, 2009.
- [48] J.-H. Lee, et al., *Science*, vol. 344, p. 286, 2014.
- [49] R. Muñoz and C. Gómez-Aleixandre, *Chem. Vap. Depos.*, vol. 19, p. 297, 2013.
- [50] C.-M. Seah, et al., *Carbon*, vol. 70, p. 1, 2014.
- [51] 日本分光学会, 赤外・ラマン分光法, 講談社, 2009.
- [52] 浜口宏夫, 平川暁子, 日本分光学会測定法シリーズ ラマン分光, 株式会社学会出版センター, 1988.

- [53] M. M. Lucchese et al., *Carbon*, vol. 48, p. 1592, 2010.
- [54] A. Gupta et al., *Nano Lett.*, vol. 6, p. 2667, 2006.
- [55] A. C. Ferrari, *Solid State Commun*, vol. 143, p. 47, 2007.
- [56] L. M. Malard, M. A. Pimenta, et al., *Physics Reports*, vol. 473, p. 51, 2009.
- [57] D. Graf et al., *Nano Lett*, vol. 7, p. 238, 2007.
- [58] 市村博司, 池永勝, プラズマプロセスによる薄膜の基礎と応用, 日刊工業新聞社, 2005.
- [59] 小島啓安, 現場のスパッタリング薄膜 Q&A, 日刊工業新聞社, 2008.
- [60] 金原粲, スパタリング現象, 東京大学出版, 1984.
- [61] J. A. Thornton, *Ann. Rev. Mater. Sci*, vol. 7, p. 239, 1977.
- [62] 堀内繁雄ほか, “電子顕微鏡 Q&A -先端材料解析のための手引き-,” アグネ承風社, 2000.
- [63] 菊田 惺志, X線回折・散乱技術 上, 東京大学出版会, 1992.
- [64] J. Pelleg, et al., *Thin Solid Films*, no. 197, p. 299, 1989.
- [65] Yi.Zhang, et al., *J.Phys. Chem. Lett.*, vol. 1, p. 3101, 2010.

謝辞

本研究の遂行にあたり、お忙しい中、終始熱心な御指導と大変貴重な御助言を賜った佐藤英樹准教授に深く感謝致します。また、本研究を遂行するにあたり、真空蒸着装置を使用させて戴いた有機エレクトロニクス研究室の飯田和生教授、ラマン分光装置を使用させて戴いたオプトエレクトロニクス研究室の平松和政教授と三宅秀人教授、スパッタリング装置をいただいた超精密加工研究室の高橋裕教授に深く感謝致します。また、有機エレクトロニクス研究室の松井龍之介准教授、オプトエレクトロニクス研究室の正直花奈子助教授、には、本論文を査読していただいたことを感謝致します。

当研究室におきましては、既に卒業されました松浦佑介さん、瑞樹永祐さんには研究に関する知識や姿勢など研究面の御指導だけでなく公私にわたり大変お世話になったことを深く感謝致します。また、同研究グループの秋吉佑紀彦君、廣村雅俊君には研究を進めていくうえで、苦楽を共にし、多大なサポートを頂きました。同期である原拓矢さん、水寫悠貴さんには、研究生活を送るうえで苦楽を共有し、様々な面でサポートしていただきました。M1, B4の方々には研究を進めるうえでサポートをいただきました。皆様のおかげで有意義な学生生活を送ることができました。心より感謝致します。